

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS**  
**MATERIAIS**

**MAURO CESAR DE ÁVILA**

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO E**  
**COMPATIBILIDADE DE FORMULAÇÕES DE NBR QUANDO EM CONTATO**  
**COM ÓLEO MINERAL ISOLANTE E ÉSTER NATURAL ISOLANTE.**

**Curitiba**  
**2014**

**MAURO CESAR DE ÁVILA**

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO E  
COMPATIBILIDADE DE FORMULAÇÕES DE NBR QUANDO EM CONTATO  
COM ÓLEO MINERAL ISOLANTE E ÉSTER NATURAL ISOLANTE.**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marilda Munaro

Co-orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Juliana Kloss

**Curitiba**

**2014**

---

A958d

Ávila, Mauro Cesar de.

Desenvolvimento e avaliação do desempenho e compatibilidade de formulações de NBR quando em contato com óleo mineral isolante e éster natural isolante./ Mauro Cesar de Ávila. – Curitiba, 2014.

99f. : il. [algumas color.]; 30 cm.

Dissertação (Mestre) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE, 2014.

Orientadora: Marilda Munaro. Coorientadora: Juliana Kloss.

Bibliografia: p. 91-99.

1. Borracha. 2. Engenharias. I. Munaro, Marilda. II. Kloss, Juliana. III. Universidade Federal do Paraná. IV. Título.

CDD: 620.11

---




UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE  
Setor de Tecnologia

### RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO


Aos três dias do mês de junho de 2014, no Auditório do CEHPAR - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pela Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Sofia C. M. de Oliveira, coordenadora do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima-septuagésima sétima defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Marilda Munaro (UFPR), Edemir Luiz Kowalski (UFPR), Benjamin de Melo Carvalho (UEPG). Às 09:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **MAURO CESAR DE AVILA** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada: **“DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO E COMPATIBILIDADE DE FORMULAÇÕES DE NBR QUANDO EM CONTATO COM ÓLEO MINERAL ISOLANTE E ÉSTER NATURAL ISOLANTE”**. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela aprovação do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 03 de junho de 2014.

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Marilda Munaro  
Orientador

  
Prof. Dr. Edemir Luiz Kowalski  
Examinador

  
Prof. Dr. Benjamin de Melo Carvalho  
Examinador

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Sofia C. M. d'Oliveira  
Coordenadora do PIPE

*“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar aquilo que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê”.*

*Arthur Schopenhauer*

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, minha fortaleza, meu amparo nos momentos difíceis e que conhece minhas capacidades e anseios melhor que eu mesmo.

À professora orientadora Dr<sup>a</sup> Marilda Munaro, que foi muito além das orientações, mostrando-se amiga, me ajudando e motivando nas horas de dificuldade e a quem tive o prazer de conhecer e admirar ainda mais nestes dois anos.

À professora co-orientadora Dr<sup>a</sup> Juliana Kloss pelos ensinamentos, apoio e amizade nestes anos de mestrado e graduação.

À empresa TECNOL S/A, em especial ao sócio proprietário Adilson por compreender, acreditar e motivar a mim na execução deste trabalho e pelo apoio ao projeto e interesse no estudo.

À equipe do laboratório de Polímeros do Lactec pela dedicação na execução dos ensaios, em especial à Camila, Bruno, Larissa, Kássia e Fábio que disponibilizaram tempo e conhecimento para auxiliar na execução desta dissertação e do mestrado.

Ao laboratório de óleos do Lactec pela execução dos ensaios de compatibilidade e fornecimento de informações importantes para a execução desta dissertação.

Aos fornecedores citados na dissertação, pelo fornecimento das amostras e em especial à Zeon e ao Denis Lanzillotta por fornecer conhecimento e disponibilidade que muito ajudaram.

À colega de trabalho Eliane Rotini pela paciência, compreensão e amizade.

Ao colega e amigo Almir de Lima pela ajuda na execução das misturas e testes e pela paciência e companheirismos ímpar que fazem a diferença no dia a dia de trabalho e muito ajudaram neste período.

À minha Alice, o meu tesouro, a motivação para vencer qualquer dificuldade, com quem aprendi que precisava ser mais forte, quem fez minha

vida ter outro sentido e outra cor e de quem precisei estar ausente muitas vezes para concluir este mestrado. O papai te ama “mais que tudo”!

À minha esposa e amiga Ieda, a quem eu precisaria de outra vida para agradecer de forma justa toda a dedicação, paciência, carinho e compreensão e certamente a pessoa que mais acreditou em mim neste período, até mesmo mais do que eu. Te amo...

Aos meus pais Nara e Rovani por terem feito de mim o que sou, pelos valores que me ensinaram, pelo amor incondicional e a quem devo tudo o que conquiste até hoje.

À minha sogra Aida, pela compreensão, carinho e cuidado que só uma mãe seria capaz de ter.

A minha irmã Tais por ser quem é, por ela existir e ser a referência mais antiga de amor e amizade na minha vida e ao meu irmão Glauton a quem eu amo do jeito que é, por me fazer amadurecer mais cedo e pensar em ser exemplo para alguém.

Ao meu sobrinho e afilhado Ramon, que me fez perceber que existem amores maiores dos que eu já conhecia até a sua chegada.

A minha colega, parceira e irmã de coração Roberta Vergara da Fonseca pela cumplicidade, cooperação e ajuda nesta parceria que perdura desde a graduação.

À todas as pessoas que indiretamente participaram e colaboraram para a realização deste estudo.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da reação de polimerização do copolímero de acrilonitrila-butadieno [22].	24
Figura 2 – Representação da estrutura química do Dioctilftalato (DOP) [19].	27
Figura 3 – Representação da rede tridimensional resultante da vulcanização nos elastômeros [18].	29
Figura 4 – Representação da estrutura química de óleos parafínicos [32].	34
Figura 5 – Representação da estrutura química de óleos naftênicos [32].	34
Figura 6 – Representação da estrutura química de óleos aromáticos [32].	35
Figura 7 – Representação da estrutura química do triacilglicerol [36].	36
Figura 8 – Cilindro de laboratório Copé utilizado no preparo das misturas [84].	40
Figura 9 – Exemplo de curva de torque em função do tempo obtida no ensaio reométrico [86].	45
Figura 10 – Forma e dimensões do corpo de prova utilizado para os ensaios de tração e alongamento [7].	46
Figura 11 – Curvas de torque em função do tempo da amostra T1, a 160 °C	49
Figura 12 – Curvas de torque em função do tempo da amostra T2, a 160 °C	50
Figura 13 – Curvas de torque em função do tempo da amostra T3, a 160 °C	50
Figura 14 – Curvas de torque em função do tempo da amostra T4, a 160 °C	51
Figura 15 – Curvas de torque em função do tempo da amostra T5, a 160 °C	51
Figura 16 – Curvas de torque em função do tempo da amostra T6, a 160 °C	52
Figura 17 – Variação de dureza das amostras dos compostos elastoméricos antes e após 7 dias de envelhecimento em OMI.	55
Figura 18 – Variação de dureza das amostras dos compostos elastoméricos antes e após 7 dias de envelhecimento em ENI.	57
Figura 19 – Curvas de torque em função do tempo da amostra T3.2, a 170 °C	61
Figura 20 – Curvas de torque em função do tempo da amostra T4.2, a 170 °C	62
Figura 21 – Curvas de torque em função do tempo da amostra T6.2, a 170 °C	62
Figura 22 – Curvas de torque em função do tempo da amostra T7, a 170 °C	63
Figura 23 – Curvas de torque em função do tempo da amostra T8, a 170 °C	63
Figura 24 – Curvas de torque em função do tempo da amostra T9 a 170 °C	64
Figura 25 – Variação da dureza Shore A em função do tempo de envelhecimento da amostra T3.2.	67



Figura 26 – Variação da dureza Shore A em função do tempo de envelhecimento da amostra T4.2.....	67
Figura 27 – Variação da dureza Shore A em função do tempo de envelhecimento da amostra T6.2.....	68
Figura 28 – Variação da dureza Shore A em função do tempo de envelhecimento da amostra 7.....	68
Figura 29 – Variação da dureza Shore A em função do tempo de envelhecimento da amostra T8.....	69
Figura 30 – Variação da dureza Shore A em função do tempo de envelhecimento da amostra T9.....	69
Figura 31 – Resultados do ensaio de tração à ruptura para T3.2: a) tensão máxima; b) alongamento.....	72
Figura 32 – Resultados do ensaio de tração à ruptura para T4.2: a) tensão máxima; b) alongamento.....	72
Figura 33 – Resultados do ensaio de tração à ruptura para T6.2: a) tensão máxima; b) alongamento.....	72
Figura 34 – Resultados do ensaio de tração à ruptura para T7: a) tensão máxima; b) alongamento.....	73
Figura 35 – Resultados do ensaio de tração à ruptura para T8: a) tensão máxima; b) alongamento.....	73
Figura 36 – Resultados do ensaio de tração à ruptura para T9: a) tensão máxima; b) alongamento.....	73
Figura 37 – Curvas termogravimétricas da amostra T3.2 antes e após 7 dias de envelhecimento OMI e ENI. ....	76
Figura 38 – Curvas termogravimétricas da amostra T4.2 antes e após 7 dias de envelhecimento OMI e ENI. ....	77
Figura 39 – Curvas termogravimétricas da amostra T6.2 antes e após 7 dias de envelhecimento OMI e ENI. ....	77
Figura 40 – Curvas termogravimétricas da amostra T7 antes e após 7 dias de envelhecimento OMI e ENI. ....	79
Figura 41 – Curvas termogravimétricas da amostra T8 antes e após 7 dias de envelhecimento OMI e ENI. ....	79
Figura 42 - Curvas termogravimétricas da amostra T9 antes e após 7 dias de envelhecimento OMI e ENI. ....	80
Figura 43 – Curvas de $\tan \delta$ obtidas no ensaio de DMTA da amostra T3.2 antes e após 7 dias de envelhecimento em OMI e ENI. ....	82
Figura 44 – Curvas de $\tan \delta$ obtidas no ensaio de DMTA da amostra T4.2 antes e após 7 dias de envelhecimento em OMI e ENI. ....	82

Figura 45 – Curvas de $\tan \delta$ obtidas no ensaio de DMTA da amostra T6.2 antes e após 7 dias de envelhecimento em OMI e ENI. ....	83
Figura 46– Curvas de $\tan \delta$ obtidas no ensaio de DMTA da amostra T 7 antes e após 7 dias de envelhecimento em OMI e ENI. ....	85
Figura 47 – Curvas de $\tan \delta$ obtidas no ensaio de DMTA da amostra T8 antes e após 7 dias de envelhecimento em OMI e ENI. ....	85
Figura 48 – Curvas de $\tan \delta$ obtidas no ensaio de DMTA da amostra T9 antes e após 7 dias de envelhecimento em OMI e ENI. ....	86

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Características das borrachas nitrílicas utilizadas, segundo informações do fabricante [79]. .....	38
Tabela 2 - Características dos negros de carbono segundo informações do fabricante [80]. .....	38
Tabela 3 – Características do óleo mineral isolante AV-66 IN, fornecido pela Petrobrás [81]. .....	39
Tabela 4 - Características do éster natural isolante Envirotemp FR3, fornecido pela Cargil [82]. .....	40
Tabela 5 – Composição das formulações desenvolvidas, quantidades em PHR. ....	41
Tabela 6 – Composição das formulações desenvolvidas, quantidades em PHR .....	42
Tabela 7 - Comparativo dos dados obtidos no ensaio de reometria de torque das amostras T1, T2, T4, T5 e T6. ....	52
Tabela 8 – Resultados dos ensaios de compatibilidade em OMI .....	58
Tabela 9 – Resultados dos ensaios de compatibilidade ENI .....	59
Tabela 10 - Comparativo de reometria de torque das amostras T3.2, T4.2, T6.2, T7, T8 e T9. ....	64
Tabela 11 - Resultados dos ensaios de compatibilidade em OMI. ....	87
Tabela 12 - Resultados dos ensaios de compatibilidade em ENI .....	88

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

OMI – Óleo mineral isolante  
ENI – Éster natural isolante  
NBR – Nitrilic butadiene rubber (borracha nitrílica)  
HNBR – Hidrogened nitrilic butadiene rubber (borracha nitrílica hidrogenada)  
SBR – Stirene butadiene rubber (borracha de estireno butadieno)  
CR – Borracha de policloropreno  
ENR- Borracha natural epoxidada  
NBRr – borracha de acrilonitrila butadieno reciclada.  
SAF – Super Abrasão Fornalha  
FAE – Fornalha Abrasão Elevada  
ERF – Extrusão Rápida Fornalha  
SRF – Semi Reforçante Fornalha  
PEBD – Polietileno de Baixa Densidade  
DOP – Dioctilftalato  
PHR – Per hundred rubber (parte por 100 de borracha)  
CP – Conteúdo parafínico  
ACN – Acrilonitrila  
ML – Torque mínimo  
MH – Torque máximo  
N 339 - Negro de carbono 339.  
N 762 - Negro de carbono 762.  
ASTM – American Societ for testing and materials.  
DMA – Análise Dinâmico-Mecânica  
ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas  
TGA - Termogravimetria  
cSt – Centi Stokes  
KOH – Hidróxido de potássio  
ODR- Oscillating disc rheometer ( reômetro de disco oscilante )  
DMTA – Análise Dinâmico-Mecânica  
MBTS – Acelerador de vulcanização do tipo benzotiazol.  
TMTD – Acelerador de vulcanização dissulfeto de tetrametiltiuram.  
cSt – Centi Stokes  
Tan  $\delta$  - Razão entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento de energia imposta sobre o corpo de prova no ensaio de DMTA.

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
1.1	.OBJETIVO GERAL .....	20
1.1.1	Objetivos específicos.....	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	21
2.1	MATERIAIS ELASTOMÉRICOS OU BORRACHAS .....	21
2.2	FORMULAÇÃO.....	22
2.2.1	Elastômeros.....	22
2.2.2	Borracha Nitrílica (NBR) .....	23
2.2.3	Cargas .....	25
2.2.4	Plastificante .....	26
2.2.5	Agentes de vulcanização.....	28
2.2.6	Aceleradores de vulcanização .....	30
2.2.7	Agentes de proteção.....	30
2.3	COMPORTAMENTO MECÂNICO DOS POLÍMEROS .....	31
2.3.1	Viscoelasticidade em polímeros .....	31
2.3.2	Elasticidade das borrachas.....	32
2.4	VEDAÇÕES ELASTOMÉRICAS.....	33
2.5	ÓLEO MINERAL ISOLANTE (OMI).....	34
2.6	ÉSTER NATURAL ISOLANTE (ENI).....	35
2.7	TRABALHOS CORRELATOS.....	36
3	PARTE EXPERIMENTAL .....	38
3.1	MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.....	38
3.2	PREPARAÇÃO DAS MISTURAS .....	40
3.3	PREPARAÇÃO E VULCANIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA .....	43
3.4	ENVELHECIMENTO EM OMI E ENI.....	43
3.5	CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO OS COMPOSTOS .....	43
3.5.1	Ensaio mecânicos e térmicos dos compostos vulcanizados e envelhecidos.....	44

3.5.2	Análise físico-química do OMI e ENI .....	47
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	49
4.1	RESULTADOS DA PRIMEIRA ETAPA.....	49
4.1.1	Resultados de reometria.....	49
4.1.2	Resultados de dureza shore A .....	54
4.1.3	Resultado do ensaio de compatibilidade .....	58
4.2	RESULTADOS DA SEGUNDA ETAPA.....	61
4.2.1	Resultados dos ensaios reométricos.....	61
4.2.2	Determinação da dureza shore A .....	67
4.2.3	Ensaio de tensão à ruptura.....	71
4.2.4	Análise termogravimétrica (TGA).....	76
4.2.5	Análise termo dinâmico mecânica (DMTA).....	81
4.2.6	Resultado do ensaio de compatibilidade .....	87
5	CONCLUSÃO .....	90
6	TRABALHOS FUTUROS.....	93
7	REFERÊNCIAS .....	94

## RESUMO

A energia elétrica é importância para o desenvolvimento econômico e social e permitindo melhor qualidade de vida da sociedade. O sistema de geração de energia é bastante complexo e a distribuição à longas distâncias depende de transformadores. Esse equipamento possui isolamento sólido e líquido, além de vedações. O isolamento líquido, normalmente, é feito com óleo mineral isolante (OMI) e mais recentemente óleo vegetal, denominado éster natural isolante (ENI). A vida útil de um transformador é estimada em aproximadamente 20 anos, mas problemas com a compatibilidade química entre o líquido isolante e o material de vedação podem reduzir esse tempo e provocar vazamentos, gerando problemas ambientais, no abastecimento de energia elétrica, entre outros. Diversos são os materiais empregados na confecção de vedações elastoméricas que necessitam, além de boas propriedades mecânicas, resistência química e bom desempenho em diferentes faixas de temperatura. Dentre os elastômeros utilizados com essa finalidade está a borracha nitrílica (NBR) com diferentes teores de acrilonitrila. Neste trabalho foram desenvolvidos e avaliados o desempenho e a compatibilidade de formulações em borracha nitrílica, com diferentes plastificantes (dioctilftalato - DOP e plastificante polimérico) e diferentes sistemas de vulcanização (enxofre e peróxido de dicumila) envelhecidas em OMI e ENI. Foi observado no ensaio de reometria que os diferentes teores de acrilonitrila interferem nas propriedades reométricas, nas propriedades mecânicas após envelhecimento e na compatibilidade do material com o OMI e o ENI. Notou-se a tendência do DOP em migrar, através de ensaios de TGA e DMTA da amostra para o ENI. Também foi observada a influência do sistema de vulcanização peroxídica quando comparada ao sistema de vulcanização com enxofre e aceleradores nas propriedades de envelhecimento. Os resultados de dureza e tensão à ruptura também apresentaram variações após envelhecimento em OMI e ENI.

Palavras-chave: acrilonitrila, dioctilftalato, borracha nitrílica, compatibilidade

## **ABSTRACT**

Electrical energy is really important for the economic and social development, and fundamental for a better quality of life for society worldwide. The system of power generation and distribution is quite complex and it is assigned to a processor for long distances. The transformers use an insulation system consisting of a fluid and a solid insulator and a sealing system comprising an elastomeric gaskets and rings up. The insulating fluid is usually a mineral insulating oil (OMI) and most recently a vegetable oil called natural ester insulating (ENI). Shelf life of a transformer is estimated at about 20 years, but factors such as incompatibility of the fluid present in the system insulation and sealing materials often significantly reduce this lifetime and cause leaking and the loss of the transformer, as well as problems in the electricity supply. Various materials are used in the manufacturing of elastomeric seals that need, besides good mechanical properties, chemical resistance and good performance at different temperature ranges. Among the elastomers used for this purpose there is the nitrile rubber (NBR) with different levels of acrylonitrile. On this study, the was developed and evaluated the performance and compatibility of nitrile rubber formulations with different plasticizers (dioctylphthalate (DOP) and plasticizer polymer) and various vulcanization systems (dicumyl peroxide sulfur and 40% calcium carbonate) aged with insulating oil (IMO) and natural ester insulator (ENI) were developed and evaluated. It was observed that the different levels of acrylonitrile present in NBR interfere in rheometric properties, mainly in the optimal curing time, the mechanical properties after aging and material compatibility with and ENI. It was also observed the trend of the DOP in the sample migrate to ENI in TGA and DMTA analysis. The small increase of sulfur content (0.4 PHR) and hydrogen peroxide (0.8 PHR) to formulations showed not significantly affect the rheometric properties and hardness of the compositions, but seem to affect the tensile strength and elongation . The influence of the peroxidic vulcanization system was observed when compared to the sulfur and vulcanization accelerators system in aging properties.

**Keywords:** Acrylonitrile, dioctylphthalate (DOP), nitrile rubber, compatibility



## 1 INTRODUÇÃO

A energia elétrica é uma das formas de energia mais utilizadas pela sociedade no mundo inteiro e está associada diretamente à qualidade de vida, uma vez que a maior parte dos equipamentos eletrônicos e de entretenimento utiliza dessa energia para o seu funcionamento, e para o desenvolvimento econômico, nos processos de produção industrial, em tecnologias e no comércio.

Para a energia elétrica chegar até o consumidor, ela passa por um complexo sistema de geração, transmissão e distribuição. A distribuição é feita pelos transformadores de potência, que aumentam ou abaixam as tensões para poder distribuí-la a longas distâncias.

As falhas nos transformadores de potência implicam diretamente na interrupção do fornecimento de energia, no não faturamento da energia deixada de ser vendida, em multa paga pelas concessionárias de energia, em custos de manutenção e em alguns casos na perda do transformador.

O transformador contém um sistema isolante, composto por um sólido isolante que minimiza o fluxo de corrente entre os condutores e um fluido dielétrico que, além de isolar, refrigera todo sistema. Possui também um sistema de vedação com anéis ou gaxetas elastoméricas, que promove a vedação do sistema isolante do transformador. O fluido de refrigeração pode ser um óleo mineral isolante (OMI) ou um óleo vegetal, recentemente denominado éster natural isolante (ENI).

Diversos são os materiais que podem ser empregados na confecção de vedações elastoméricas onde sejam necessários, além de boas propriedades mecânicas, resistência química e bom desempenho em diferentes faixas de temperatura. Um exemplo disso são as vedações (gaxetas) automobilísticas e de transformadores elétricos isolados com óleo mineral e vegetal. Entre os elastômeros utilizados encontram-se os fluorados (VITON), a borracha nitrílica (NBR), a borracha nitrílica hidrogenada (HNBR) entre outros.

A borracha nitrílica começou a ser produzida e utilizada na década de 1930, buscando melhorar propriedades que os compostos de borracha natural (NR) e de borracha de estireno butadieno (SBR) não atendiam. É um copolímero de acrilonitrila butadieno, onde as concentrações dos monômeros acrilonitrila e butadieno variam de acordo com a aplicação. O aumento dos teores de acrilonitrila confere ao composto elastomérico maior resistência a óleos devido ao aumento da polaridade e portanto da compatibilidade química mas promove o aumento da dureza, dificultando assim a vedação. As concentrações maiores de butadieno tornam o composto elastomérico mais flexível promovendo uma vedação eficiente, porém menos resistente ao óleo devido ao aumento da fração apolar presente na molécula.

A incompatibilidade entre o material de vedação e o líquido isolante é um problema bastante sério, podendo ocasionar a redução da vida útil do elastômero com consequente perda do caráter dielétrico do fluido, além de reduzir a vida útil do transformador, que é de aproximadamente 20 anos, ocasionar contaminação ambiental decorrente do vazamento do fluido e problemas no abastecimento de energia elétrica.

Um composto elastomérico é formulado utilizando, além dos elastômeros, cargas, plastificantes, agentes de proteção, auxiliares de processamento e agentes de cura. Esses componentes, dependendo de sua estrutura química e de sua concentração, podem ser extraídos contaminando o óleo e alterando sua característica dielétrica e/ ou acelerando os processos de degradação.

Os materiais elastoméricos são, muitas vezes, submetidos à solicitações mecânicas (compressão), térmicas e ao ataque químico em contato com óleo mineral isolante (OMI) e éster natural isolante (ENI) e com a umidade. O fraco desempenho do material frente a estas situações pode acelerar os processos de degradação resultando em problemas no sistema de vedação dos transformadores.

Existem relatos de técnicos das companhias de abastecimento elétrico relacionando o envelhecimento precoce das vedações às falhas em transformadores, devido à penetração de umidade no tanque e redução da suportabilidade dielétrica.

Pouca pesquisa tem sido direcionada à avaliação de formulações de elastômeros destinadas à aplicações que requerem resistência a óleo mineral isolante e menos ainda em éster natural isolante. Muito pouco se conhece sobre os aspectos relacionados à compatibilidade destes elastômeros com o óleo de vedação dos transformadores e os processos de degradação decorrentes disso. Atualmente, o uso de éster natural como isolante em transformadores elétricos tem crescido significativamente. Desta forma, faz-se necessário conhecer o comportamento do elastômero em contato com o éster natural, uma vez que os poucos estudos que se tem até o presente, tem foco na utilização de óleo mineral como isolante.

Ha carência na pesquisa direcionada à avaliação do comportamento de diferentes formulações elastoméricas frente à ação do óleo mineral isolante e do éster natural isolante, que é um fluido de segurança e apresenta ponto de fulgor mais elevado se comparado ao OMI. As diferenças químicas existentes entre o óleo mineral e o éster natural não garantem a qualidade necessária para que o elastômero desempenhe papel adequado para vedação onde se requerer resistência química a óleos minerais e vegetais por todo o tempo de operação.

Sendo assim, se faz necessário realizar pesquisa, desenvolver formulações e avaliar os efeitos da incompatibilidade dos óleos mineral e éster natural em diferentes formulações elastoméricas, a fim de avaliar os processos de degradação decorrentes disso, e de se obter materiais mais resistentes a estes fatores.

## 1.1 .OBJETIVO GERAL

Desenvolver e avaliar o desempenho e a compatibilidade de formulações em borracha nitrílica quando em contato com o óleo isolante mineral e éster natural.

### 1.1.1 Objetivos específicos

Desenvolver formulações em borracha nitrílica, com diferentes teores de acrilonitrila e diferentes plastificantes, que possam ser compatíveis com óleo mineral e éster natural.

Caracterizar as formulações obtidas para verificar se atendem às especificações para o ensaio de compatibilidade em OMI e ENI, segundo norma ABNT NBR 14274 [1].

Avaliar as alterações ocorridas nas amostras após o envelhecimento em contato com os óleos utilizados em transformadores (mineral e natural).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 MATERIAIS ELASTOMÉRICOS OU BORRACHAS

Os elastômeros ou borrachas são materiais poliméricos flexíveis à temperatura ambiente. São geralmente formulados para apresentar determinadas propriedades de engenharia específicas para a aplicação [2,3].

A propriedade predominante dos elastômeros é o comportamento elástico após deformação em compressão ou tração. Se estirar um elastômero algumas vezes o seu comprimento inicial, e após remoção da tensão aplicada, sob circunstâncias ideais, ele retornará a forma e comprimento originais [4].

O segmento individual da cadeia deve ser flexível para ter movimento Browniano, à temperatura ambiente. Desta forma, as moléculas assumem alguma conformação estatisticamente ordenada quando sujeitas a tensões de tração. Uma vez removida esta tensão, retomam a sua conformação aleatória, onde seu estado de entropia é máximo, podendo o processo de deformação ser descrito termodinamicamente, considerando que sobre condições ideais, a energia interna do sistema não apresenta alteração [5].

Pela primeira lei da termodinâmica tem-se que  $dF=dU-Tds$ , em que  $dF$  é a variação da energia livre de Helmholtz,  $dU$  é a componente energética e  $Tds$  a componente entrópica, e como, pelas condições ideais da elasticidade da borracha,  $dU=0$  obtem-se  $dF= -Tds$ , relação que mostra que o processo de deformação de um material elastomérico ideal é devido exclusivamente a alterações na entropia de conformação da cadeia do polímero, ou seja, é uma elasticidade entrópica [5].

Os elastômeros, normalmente, necessitam de cargas e aditivos muito variados para atender as solicitações impostas na aplicação, sendo sistemas compostos podendo ter entre 30 a 40% de cargas e aditivos.

Formular compostos elastoméricos é a arte e a ciência de selecionar e combinar elastômeros e aditivos para obter uma íntima mistura que proporcione as propriedades físico-mecânicas, dinâmicas e químicas necessárias ao produto final. Uma formulação ideal é aquela que consegue assegurar que as propriedades requeridas ao produto final satisfaçam suas exigências, alcance as características necessárias para seu eficiente processamento [6].

## 2.2 FORMULAÇÃO

Ao se pensar em uma formulação de borracha é necessário que se defina, antes do início do desenvolvimento, as especificações do produto para em seguida definir as matérias primas e o processamento do material, além de facilitar as relações comerciais [6].

A especificação deve levar em consideração informações particulares quanto à aplicação do produto, tais como solicitações mecânicas, solicitações dinâmicas e exposição a meios agressivos com o objetivo de garantir que determinadas propriedades no produto final, de modo sejam atingidas e que tenham desenvolvimento satisfatório quando em uso [7].

### 2.2.1 Elastômeros

A escolha do elastômero leva em conta, naturalmente, a especificação técnica do artigo a ser fabricado, bem como suas propriedades mecânicas, assim como as etapas de processamento (extrusão, calandragem, moldagem por compressão) e ainda seu custo [8].

O bom desempenho de uma composição elastomérica a elevadas temperaturas por um longo período de tempo, combinado à resistência química é um parâmetro requerido para um grande número de aplicações [9].

Em contato com fluidos, os elastômeros podem absorver o fluido e inchar, reagir quimicamente com o fluido, causando alterações na estrutura polimérica e, ainda, os compostos podem ser solubilizados, causando uma redução no volume final e contaminado o fluido. Apesar do inchamento ser um critério chave para se avaliar a compatibilidade, outras propriedades devem ser acompanhadas para avaliar a durabilidade do elastômero em aplicações particulares, como durante a exposição a altas temperaturas por períodos prolongados. Um exemplo é a avaliação da alteração das propriedades mecânicas, tais como resistência à compressão, resistência à tração, alongamento, dureza e resistência à abrasão – a maioria das quais pode ser modificada durante a formulação do elastômero [10].

Uma utilização muito importante de elastômeros é em vedação onde a resistência química ao produto que se está vedando torna-se fundamental, sendo a borracha nitrílica muito utilizada para fabricação de vedações em contato com óleos [11].

### **2.2.2 Borracha Nitrílica (NBR)**

Ao que se sabe de mais remoto a polimerização de butadieno com acrilonitrila iniciou na década de 1930, na Alemanha, onde pesquisadores buscavam produzir materiais elastoméricos com propriedades diferenciadas de resistência à óleos diversos e temperaturas elevadas se comparadas à borracha natural e a Borracha de Estireno Butadieno (SBR) [12].

A borracha nitrílica é um copolímero de acrilonitrila e butadieno pertencente à classe dos elastômeros especiais, polimerizada pelo processo de emulsão e, devido à sua elevada polaridade oriunda no grupamento

acrilonitrila, tem excelente resistência a óleo e solventes, baixa permeabilidade a gases e degrada em temperaturas muito elevadas. Por causa dessas características, é amplamente utilizada em produtos como selos de óleo, linhas e mangueiras de combustível [4,13].

A NBR apresenta estrutura polimérica insaturada de acrilonitrila e butadieno copolimerizados, que podem ser vulcanizado por meio de enxofre ou peróxidos orgânicos. A Figura 1 apresenta a reação de polimerização da NBR [14].

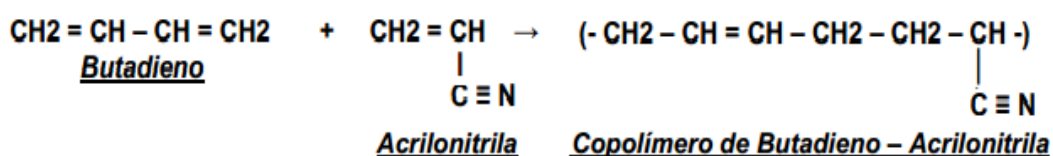


Figura 1 - Representação da reação de polimerização do copolímero de acrilonitrila-butadieno [14].

Os diferentes tipos de NBR distinguem-se pelos teores de acrilonitrila e pela viscosidade [4]. São classificados como baixo os teores de acrilonitrila inferiores a 30%, médio os teores entre 30% e 40% e como altos os teores superiores a 40% [15].

Copolímeros com maior teor de acrilonitrila apresentam maior resistência aos derivados do petróleo, porém, menor suas propriedades de se manter flexível a baixas temperaturas [12].

Materiais elastoméricos formulados com NBR foram primeiro utilizados na indústria automobilística devido a sua resistência aos combustíveis e a uma variedade de óleos e outros fluidos. Atualmente é utilizada em um grande número de aplicações, principalmente em vedações [15].



A NBR oferece um bom balanço entre a resistência à baixa temperatura, ao óleo, aos combustíveis e aos solventes [4]. A presença do grupo acrilonitrila, fortemente polar, confere ao elastômero resistência aos óleos apolares e a fração butadieno proporciona ao polímero características elásticas. As vedações para contato com óleos normalmente utilizam borracha nitrílica com teor de 33% de acrilonitrila [11].

### **2.2.3 Cargas**

A necessidade de borrachas cada vez mais resistentes é a principal razão para uso de cargas em sua formulação. Nem todas as cargas utilizadas conferem reforço às borrachas sem lhes tirar o caráter borrachoso. Estas cargas tem por função reforçar os elastômeros ou conservar as características dos elastômeros auto-reforçantes. Incluem-se em cargas reforçantes a maior parte dos negros de carbono, as sílicas e alguns silicatos sintéticos [6].

A descoberta do negro carbono como carga reforçante foi em Janeiro de 1904, em Londres, por S.C. Mote e outros. Eles estavam investigando os efeitos de inúmeros ingredientes nas propriedades físicas dos elastômeros [16].

A escolha de uma carga e a sua proporção no composto depende, principalmente, das propriedades exigidas ao vulcanizado. As cargas são adicionadas para proporcionar dureza, tenacidade, rigidez, resistência à abrasão, propriedades dinâmicas, propriedades de barreira e preço [7].

Os negros de carbono são materiais essencialmente constituídos por carbono elementar sob a forma de partículas visivelmente esféricas, de diâmetro inferior a 1  $\mu\text{m}$ , aglutinadas em agregados e são produzidos pela conversão de hidrocarbonetos líquidos ou gasosos em carbono elementar e hidrogênio, por combustão parcial ou por decomposição térmica. A maioria dos negros de carbono é produzida pelo processo de fornalha [6].

O poder reforçante dos negros de carbono está relacionado com o tamanho da partícula, que varia de 19 nm para os tipos Super Abrasão Fornalha (SAF), 28 nm para os de Fornalha Abrasão Elevada (FAE), 40 nm para o de Extrusão Rápida Fornalha (ERF) e 70 nm para o Semi Reforçante Fornalha (SRF). De forma geral, quanto menor o tamanho da partícula mais difícil é a processabilidade e maior seu efeito reforçante. Nos compostos pneumáticos utilizam-se os do tipo FAE, com 28 nm de tamanho de partícula [7].

A atividade superficial é a parte do reforço devida às ligações químicas na interface borracha/negro de carbono e é devida às condições de produção do negro de carbono. Os grupos ativos presentes na superfície do negro de carbono são, fundamentalmente, carboxílicos, fenólicos, quinonas e lactonas [7].

Átomos de hidrogênio estão distribuídos pela área das partículas do negro de carbono, estando principalmente localizado associado ao oxigênio em grupos fenólicos. Estudos sobre a reatividade química mostraram que a reatividade básica de um negro de carbono com oxigênio ou enxofre é diretamente proporcional à sua área superficial específica e ao conteúdo em hidrogênio. O negro de carbono é basicamente um doador de elétrons e um agente catalítico. O oxigênio combinado quimicamente presente na superfície das partículas contém normalmente um ou mais grupos ácidos e diminui a característica básica do negro de carbono, sendo esta diminuição proporcional ao conteúdo em oxigênio [7].

#### **2.2.4 Plastificante**

São utilizados para facilitar a incorporação da carga e demais aditivos, proporcionar menor desenvolvimento de calor durante a mistura e ter ação sobre a temperatura de transição vítrea, além de modificarem a densidade [17].

Há diversas famílias de plastificantes, isto é, substâncias que não agem quimicamente na borracha, mas modificam as características físicas da composição [7].

Óleos minerais, ésteres, e plastificantes poliméricos como resinas fenólicas, em combinação com hexametileno-tretamina são os plastificantes mais comuns. Alguns poliésteres também são recomendados para processos que são submetidos a altas temperaturas. Para os compostos pneumáticos faz-se o uso de um óleo mineral aromático [7].

Os ésteres mais utilizados são os oleatos, sebacatos e ftalatos, principalmente o dioctilftalato (DOP), representado na Figura 2. São mais caros que os óleos minerais e utilizados quando há necessidade de resistência a baixa temperatura ou por questão de compatibilidade química com o polímero. Com efeito, a maioria dos ésteres tem a propriedade de baixar a temperatura de transição vítrea dos polímeros, sendo portanto sua utilização aconselhada nos casos em que o artefato deva conservar elasticidade em baixas temperaturas [18].

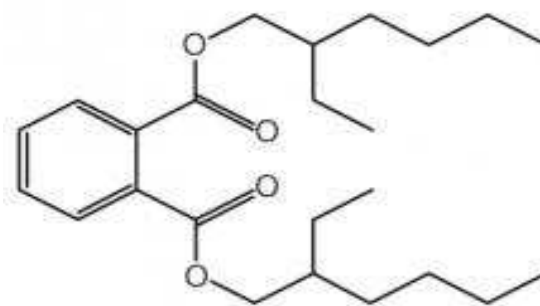


Figura 2 – Representação da estrutura química do Dioctilftalato (DOP) [19].

Outra classe são os plastificantes poliméricos, sendo as resinas cumarona e fenólica as mais importantes, além de serem auxiliares de processamento. As resinas fenólicas curam durante o processamento, proporcionando dureza elevada [18].

Outros plastificantes poliméricos são as próprias famílias do elastômeros com baixa viscosidade. Assim, existem elastômeros nitrílicos, fluorados e outros na sua forma líquida, apresentando a vantagem de co-vulcanizar, tornando o artefato mais resistente a temperaturas elevadas [20].

O copolímero de acrilonitrila e butadieno de baixo teor de acrilonitrila, comercialmente chamado de Nirpol 1312 LV é um líquido estável de baixa massa molecular. Esta propriedade é de grande valor quando utilizado em blendas com outras borrachas nitrílicas e por possui baixa viscosidade é utilizado como plastificante polimérico em compostos nitrílicos, plastissóis [21].

O plastificante polimérico de acrilonitrila e butadieno é compatível com todas as borracha nitrílicas sólidas. Seu uso é de 5 a 20 partes por 100 partes do elastômero (PHR) como substituto do polímero sólido ou adicionado como plastificante [21].

Por causa de sua excepcional capacidade de não ser extraído, não migrar e não volatilizar, pode ser utilizado em materiais que serão colados, pintados e que não podem apresentar migração do plastificante [21].

### **2.2.5 Agentes de vulcanização**

A vulcanização pode ser definida, de modo simples, como a passagem do elastômero de seu estado original, predominantemente plástico, a outro elástico, de características definidas, estáveis, e de grande resistência aos agentes do meio ambiente [18].

Os elastômeros são macromoléculas poliméricas formadas por hidrocarbonetos naturais ou sintéticos, que possuem mobilidade e movimento quando submetidos à ação de uma força e, durante a vulcanização, as macromoléculas são ligadas umas às outras, conforme a Figura 3, para formar uma rede tridimensional com menos mobilidade e movimento, por meio de ligações cruzadas entre elas [18] [20].

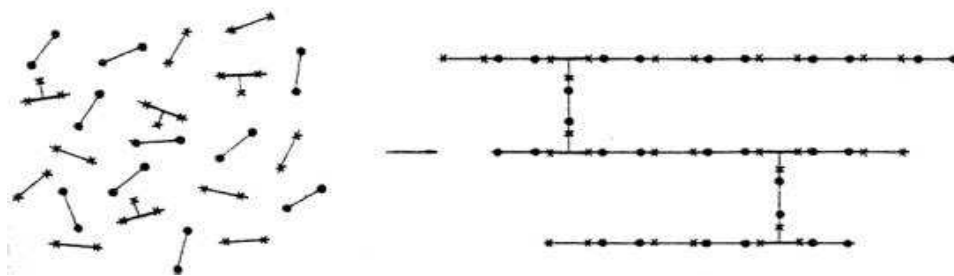


Figura 3 – Representação da rede tridimensional resultante da vulcanização nos elastômeros [18].

Os agentes de vulcanização são os promotores das ligações cruzadas entre as macromoléculas do elastômero e são os grandes responsáveis pela grande transformação que ocorre com o mesmo, passando de plástico a elástico, de solúvel a insolúvel [22].

O enxofre é o mais comum dos agentes empregados na vulcanização dos elastômeros insaturados. A solubilidade do enxofre no composto de borracha é dependente da formulação empregada, especialmente do tipo de elastômero [7].

Na presença de calor, o enxofre reage com o polímero insaturado para formar as ligações cruzadas entre as cadeias macromoleculares. Portanto, para vulcanizar um elastômero com enxofre é imprescindível que este possua insaturações na cadeia principal ou pendentes à cadeia [18].

Além do enxofre, peróxidos orgânicos também podem ser empregados na vulcanização dos elastômeros, tanto com cadeias saturadas como insaturadas. As ligações cruzadas ocorrem por uma ligação carbono-carbono [18].

Diversos peróxidos podem ser empregados, sendo os mais comuns o peróxido de dicumila e o peróxido de benzoíla. Na presença de calor, os oxirradicais reagem e subtraem átomos de oxigênio da cadeia polimérica,

normalmente os terciários, formando radicais livres poliméricos. Dois desses radicais livres poliméricos combinam-se para formar a ligação cruzada [23].

Os peróxidos são utilizados para vulcanizar elastômeros porque as ligações cruzadas carbono-carbono são mais estáveis que as ligações carbono-enxofre obtendo melhor resistência ao envelhecimento pelo calor [24].

#### **2.2.6 Aceleradores de vulcanização**

Os aceleradores são substâncias que, em combinação com o agente de vulcanização, reduzem o tempo e aumentam a taxa de vulcanização além de melhorar as propriedades físicas. Podem ser utilizadas diferentes formas de sistemas de aceleradores. A escolha do sistema de aceleração deve levar em conta, entre outros fatores, as dimensões da peça, o processo de moldagem e vulcanização [7].

#### **2.2.7 Agentes de proteção**

Quase todos os elastômeros são afetados pelo processo de envelhecimento acelerado, com a ocorrência da ruptura e outras alterações químicas nas cadeias poliméricas, sobretudo nos pontos de insaturação. Devem-se usar agentes de proteção que eliminam ou diminuem os efeitos dos agentes catalisadores do envelhecimento como, por exemplo, o oxigênio, ozônio, calor, luz, flexão mecânica, prolongando a durabilidade do artefato [17].

Os agentes de proteção são classificados em físicos e químicos. Os agentes de proteção físicos tem a propriedade de migrar para a superfície, formando uma barreira física que protege o polímero da ação do oxigênio e do ozônio. São agentes de proteção físicos as ceras microcristalinas [18].

Os agentes de proteção químicos reagem com o agressor (oxigênio, ozônio e outros), impedindo a ação destes sobre o polímero. São agentes de proteção químicos as aminas secundárias, derivados fenólicos e parafenilenodiaminas [18].

Para uma proteção eficiente é comum utilizar 1 ou 2 PHR de um agente de proteção químico e 1 ou 2 PHR de um agente de proteção físico [7].

## 2.3 COMPORTAMENTO MECÂNICO DOS POLÍMEROS

As propriedades mecânicas dos polímeros são caracterizadas pelo modo como estes materiais respondem às solicitações mecânicas aplicadas, podendo ser do tipo tensão ou deformação. A natureza desta resposta depende da estrutura química, temperatura, tempo e das condições de processamento e de uso do polímero [2].

O comportamento mecânico de um material reflete a relação entre a sua resposta ou deformação a uma carga ou força que esteja sendo aplicada [25].

A estrutura molecular dos polímeros proporciona um comportamento viscoso, como os líquidos, superposto com um comportamento elástico, como os sólidos Hookeanos. Este fenômeno é denominado viscoelasticidade [2].

### 2.3.1 Viscoelasticidade em polímeros

A viscoelasticidade é definida como o fenômeno pelo qual o polímero apresenta características de um fluido e de um sólido elástico ao mesmo tempo [2].

A fração elástica da deformação aparece devido à variação do ângulo e à distância de ligação entre os átomos da cadeia polimérica, tanto da principal

quanto de grupos laterais. A fração plástica ocorre por causa do atrito entre as cadeias poliméricas. Isto faz com que o polímero demore um tempo finito para responder à solicitação, gerando uma defasagem entre a solicitação e a resposta [2].

### **2.3.2 Elasticidade das borrachas**

As borrachas distinguem-se por sua característica única de permitir grande alongamento, seguido instantaneamente de quase completa retração, especialmente quando se encontram na condição vulcanizada [25].

Quando uma borracha é estirada sem atingir a ruptura, o material se deforma e esquentar. Quando cessa a ação da força, a borracha retorna a situação inicial e resfria. Este comportamento termomecânico é explicado pela ocorrência de dois efeitos: o efeito Joule, entrópico, e o efeito histerese, friccional [25].

O efeito Joule é a mudança da condição desordenada das macromoléculas, devido às vibrações térmicas, para a condição de ordem parcial por estiramento, com perda de energia sob a forma de calor [25]

O efeito histerese é a perda de energia mecânica sob a forma de calor, causada pelo atrito entre as macromoléculas ao serem estiradas e depois, sofrerem retração espontânea. Assim, diferentemente de outros materiais, como o aço, a borracha revela um comportamento único: ao esticar, esquentar; ao retrain, resfria [25].



## 2.4 VEDAÇÕES ELASTOMÉRICAS

Vedações são peças que impedem a passagem de fluidos de um ambiente para outro e evitam que esse ambiente seja poluído por agentes externos. Na mecânica, são elementos destinados a proteger máquinas ou equipamentos contra a entrada e a saída de líquidos, gases e sólidos particulados [26].

Uma vedação deve resistir a meios químicos, ao calor, à pressão, ao desgaste e ao envelhecimento. Além disso, as partes a serem vedadas podem estar em repouso ou movimento, ou seja, a junção pode ser estática ou dinâmica [26].

A natureza do material a ser vedado é um fator importantíssimo para selecionar o material de vedação, bem como seu estado, se sólido, líquido ou gasoso. O material de confecção da vedação deve ser quimicamente resistente ao meio da vedação [27].

As vedações elastoméricas podem ser produzidas com borracha natural ou sintética, ou em diferentes proporções entre elas. Em função de suas amplas propriedades oferecem versáteis aplicações para vedações. Possibilitam o uso em uma faixa de variação de temperatura considerável [28].

A vedação tem que criar um selo entre duas faces estacionárias de uma junta mecânica, que pode ser mantida sob compressão intensa. Ela deve ser impermeável para fornecer uma barreira contra a passagem de gases ou líquidos contidos na montagem [28].

A vedação elastomérica permite o contato completo entre a vedação e a junta e irá se assentar com uma pequena pressão [28].

Diferentes níveis de dureza e texturas estão disponíveis com produtos de borracha. Onde são necessárias maiores tensões durante o uso do material a fim de aumentar o poder de vedação, um material mais duro pode ser usado. A maioria das vedações elastoméricas tem excelente característica de

compressibilidade e fluxo. O fluxo lateral vai aumentar quando as tensões durante o uso na vedação são elevadas. Para melhorar a resistência mecânica e manter a estabilidade e controle de vedação, diferentes cargas e fibras podem ser utilizadas na fabricação de vedações elastoméricas [29].

## 2.5 ÓLEO MINERAL ISOLANTE (OMI)

O OMI utilizado em equipamentos elétricos é obtido pela destilação do petróleo e corresponde à fração obtida entre 300 e 400 °C. Esse destilado pode ser de origem parafínica ou naftênica [30].

Trata-se de uma mistura de compostos na qual a maioria das moléculas é constituída por carbono e hidrogênio (hidrocarbonetos) e, em pequenas quantidades, por compostos que apresentam nitrogênio, enxofre e oxigênio em sua estrutura [31].

Os hidrocarbonetos podem ser divididos em três grupos:

- Parafinas ou alcanos: hidrocarbonetos saturados de cadeia aberta linear ou ramificada (Figura 4) [31]:

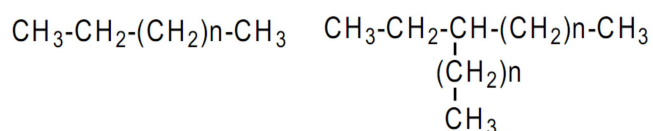


Figura 4 – Representação da estrutura química de óleos parafínicos [32].

Naftenos ou cicloalcanos: hidrocarbonetos saturados de cadeia fechada contendo um ou mais anéis, sendo que estes podem possuir uma ou mais cadeias laterais lineares ou ramificadas (Figura 5) [31]:

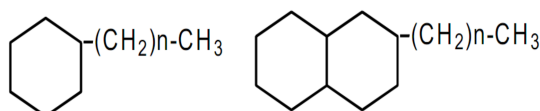


Figura 5 – Representação da estrutura química de óleos naftênicos [32].

Aromáticos: hidrocarbonetos aromáticos contendo um ou mais anéis benzênicos que podem ser combinados com anéis alicíclicos, podendo ou não apresentar cadeias laterais (Figura 6) [31]:

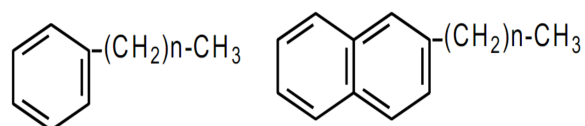


Figura 6 – Representação da estrutura química de óleos aromáticos [32].

A classificação do OMI em parafínico ou naftênico pode ser realizada com a utilização da técnica de espectroscopia na região do infravermelho, pela determinação do seu conteúdo parafínico (CP). Óleos com CP inferiores a 50% são considerados naftênicos enquanto que aqueles com CP iguais ou superiores a 56% são classificados como parafínicos. Os óleos com valores de CP entre 50 e 56% são classificados, em geral, como óleos intermediários [33].

## 2.6 ÉSTER NATURAL ISOLANTE (ENI)

O Brasil ocupa uma posição privilegiada tanto em termos de biodiversidade quanto em capacidade de gerar recursos renováveis em grande escala. É detentor de uma grande extensão territorial e, é o país de maior biodiversidade mundial, rico em oleaginosas, sendo a soja a primeira colocada na produção de oleaginosas no Brasil [34].

Os óleos vegetais são substâncias insolúveis em água, formadas predominantemente por triacilgliceróis. O triacilglicerol (Figura 7) é um éster, oriundo da reação de condensação entre as três hidroxilas do glicerol com ácidos graxos [35]. Trata-se de uma molécula com uma fração polar (éster) e outra apolar (cadeia hidrocarbônica). Ou seja, a composição química do ENI é diferente da composição química do OMI [34].

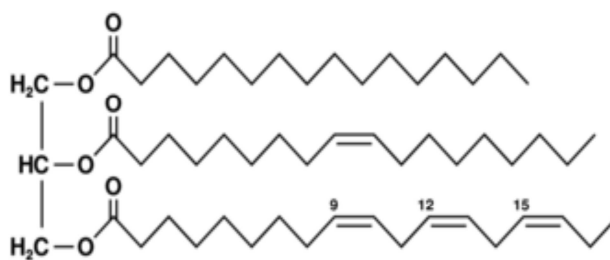


Figura 7 – Representação da estrutura química do triacilglicerol [36].

A utilização de óleos vegetais como fluidos isolantes iniciou com a substituição do óleo mineral isolante em transformadores em operação. O primeiro teste, sob este enfoque, foi realizado em dois transformadores de 225 kVA, alimentando fornos, instalados no início de 1970, sujeitos a um carregamento contínuo com 80% da corrente nominal [37].

## 2.7 TRABALHOS CORRELATOS

Foram encontrados estudos sobre a compatibilidade de elastômeros como a borracha natural epoxidada (ENR), a NBR, SBR e fluorelastômeros com óleo diesel, biodiesel [10, 38-40] e combustíveis para aviação [41]. Avaliou-se o efeito da adição de cargas, como argila, negro de carbono e grafite sobre a compatibilidade entre diferentes elastômeros [42-44], as propriedades mecânicas [45] e de envelhecimento térmico [46] de elastômeros. Foi observada a influência do sistema de cura com diferentes sistemas de vulcanização [47] sobre as propriedades físico-químicas da NBR, e o efeito da vulcanização com peróxido sobre sistemas de polímeros [48] e sobre a cinética de cura [15] [49-50]. Os efeitos da compatibilização da blenda elastoméricas de SBR/ NBRr ( borracha nitrílica reciclada) com ENR [51], bem como, as propriedades mecânicas e características de vulcanização [52]. Foi encontrado um estudo das propriedades térmicas e de envelhecimento de blendas elastoméricas [53].

Na base de dados da ANEEL (Agência Nacional de Energia Elétrica) foram encontrados trabalhos que procuravam identificar defeitos em transformadores [54-56], avaliavam a degradação do sistema de isolação [57-58], avaliação de óleo mineral isolante levando em consideração a concentração de gases formados pela degradação [59-62], a presença de furfuraldeído [63-65], a concentração de água [66], as alterações físico-químicas [67], a verificação da degradação do papel isolante [68], e em transformadores com óleo mineral foi realizado estudo para avaliar os materiais comerciais que possam ser utilizados como opção em bolsas de expansão [69]. Foram encontrados estudos sobre o desenvolvimento de óleos vegetais para transformadores [70-73], a compatibilidade com os materiais do transformador [74], e o envelhecimento [75, 76].

Foi encontrado um estudo sobre os mecanismos de interação entre NBR e o óleo de transformador [77] e sobre a resistência da borracha de cloropreno (CR) e policloreto de vinila (PVC) a óleos [78].

Mostrando que a literatura sobre avaliação do desempenho de elastômeros com fluídos isolantes (OMI e ENI) usados em transformador é quase inexistente.

### 3 PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Os compostos foram desenvolvidos utilizando borrachas nitrílicas com diferentes teores de acrilonitrila fornecidos pela KUMHO, conforme apresentado na Tabela 1:

Tabela 1- Características das borrachas nitrílicas utilizadas, segundo informações do fabricante [79].

Nome Comercial	Tipo	ACN (%)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Mooney ML 1+4 (100°C)
<b>KNB 25LM</b>	NBR	28	0,960	70
<b>KNB 35LM</b>	NBR	34	0,980	50

Foram usados como agentes plastificantes o Dioctilftalato (DOP), fornecido pela Cya Rubber e o Nirpol 1312 LV, uma borracha nitrílica líquida com baixo teor de acrilonitrila (26%), fornecido pela Zeon do Brasil.

A carga utilizada foi o negro de carbono em dois grades diferentes, conforme Tabela 2:

Tabela 2 - Características dos negros de carbono segundo informações do fabricante [80].

Nome comercial	Fornecedor	Nº de Iodo (10 <sup>-5</sup> m <sup>3</sup> / Kg)	Área Superficial (m <sup>2</sup> / g)
<b>N 339</b>	CABOT	90	70 a 99
<b>N 762</b>	CABOT	65	21 a 32

Os demais componentes da formulação foram:

- Antioxidante do tipo quinoleína – Fornecido pela Lanxess.
- Antiozonante do tipo parafenilenodiamina - Fornecido pela Lanxess.

- Óxido de zinco - Fornecido pela Brasóxidos.
- Ácido esteárico – Fornecido pela SIM estearina.
- Agente de vulcanização enxofre ventilado – Fornecido pela Auriquímica.
- Acelerador de vulcanização benzotiazol (MBTS) - Fornecido pela Auriquímica.
- Acelerador de vulcanização dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD) - Fornecido pela Auriquímica.
- Agente de vulcanização peróxido de dicumila 40 % em Carbonato de Cálcio - Fornecido pela Retilox.
- Auxiliar de processamento resina hidrocarbônica Unilene A-80 - Fornecido pela Parabor.

Foram usados no ensaio de envelhecimento e compatibilidade, o óleo mineral isolante (OMI) e o éster natural isolante (ENI), cujas características estão indicadas nas Tabelas 3 e 4:

Tabela 3 – Características do óleo mineral isolante AV-66 IN, fornecido pela Petrobrás [81].

Propriedade	Método	AV 66 IN
Densidade 20/4 °C	ASTM D 4052	0,877
Viscosidade a 40 °C	ASTM D 445	7,52 cSt
Viscosidade a 100 °C	ASTM D 445	2,10 cSt
Ponto de fulgor – vaso aberto	ASTM D 92	154 °C
Ponto de fluidez	ASTM D 97	-54 °C
Tensão interfacial a 25 °C	ASTM D 971	44,7 dyn/cm
Ponto de anilina	ASTM D 611	74,5 °C
Água	ASTM D 1533	20 ppm
Índice de acidez total	ASTM D 974	0,01 mg KOH/ g

Tabela 4 - Características do éster natural isolante Envirotemp FR3, fornecido pela Cargil [82].

Propriedade	Método	Envirotemp FR3
<b>Índice de neutralização</b>	ABNT NBR 14248	0,02 mg KOH/ g óleo
<b>Água</b>	ABNT NBR 10710	54 ppm
<b>Densidade a 20 °C</b>	ABNT NBR 7148	0,9192 g/cm <sup>3</sup>
<b>Perdas dielétricas a 20 °C</b>	ABNT NBR 12133	0,13 %
<b>Perdas dielétricas a 100 °C</b>	ABNT NBR 12133	3,9 %
<b>Ponto de fulgor</b>	ABNT NBR 11341	308 °C
<b>Viscosidade a 40 °C</b>	ABNT NBR 10441	35,99 cSt
<b>Viscosidade a 100 °C</b>	ABNT NBR 10441	8,57 cSt
<b>Ponto de fluidez</b>	ABNT NBR 11349	-7 °C
<b>Ponto de combustão</b>	ABNT NBR 11341	342 °C

### 3.2 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS

As formulações foram preparadas em cilindro de laboratório (Figura 8) COPÉ 500 mm x 300 mm (diâmetro), relação de rotação de 60/ 40, onde ao elastômero foi adicionado o plastificante, carga, resina A-80, óxido de zinco, ácido esteárico, antioxidante, antiozonante, acelerador MBTS e TMTD e o agente de vulcanização, nesta ordem, conforme norma ASTM D 3182 [83].

As proporções utilizadas foram indicadas em literatura, e em conformidade com a indicação dos fornecedores da matéria prima [22].



Figura 8 – Cilindro de laboratório Copé utilizado no preparo das misturas [84].



Primeiramente foram desenvolvidas seis formulações, identificadas T1, T2, T3, T4, T5, T6, conforme mostrado na Tabela 5:

Tabela 5 – Composição das formulações desenvolvidas, quantidades em PHR.

Matéria Prima	T1	T2	T3	T4	T5	T6
NBR 25LM	100,0	100,0	-	-	100,0	-
NBR 35LM	-	-	100,0	100,0	-	100,0
Plastificante polimérico	20,0	-	20,0	-	20,0	20,0
DOP	-	20,0	-	20,0	-	-
N 339	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
N 762	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
ÓX. ZINCO	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
ÁC. ESTEÁR.	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
RESINA A-80	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
ANTIOXIDANTE	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
ANTIOZONANTE	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
<b>ENXOFRE</b>	<b>1,6</b>	<b>1,6</b>	<b>1,6</b>	<b>1,6</b>	<b>2,0</b>	<b>2,0</b>
MBTS	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
TMTD	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

Imediatamente após a mistura e homogeneização dos compostos em cilindro de laboratório, foram realizados os ensaios de reometria, a fim de determinar o tempo ótimo de vulcanização e posteriormente foram vulcanizadas placas de 150 mm x 150 mm x 2 mm para os ensaios de compatibilidade em OMI e ENI e dureza shore A.

Os compostos T1 e T3 foram formulados com plastificante polimérico e os compostos T2 e T4 foram formulados com plastificante DOP. Os compostos T5 e T6 foram formulados com plastificante polimérico e acrescidos de 0,4 PHR de enxofre para verificar a influência do grau de vulcanização quando compensado o teor de enxofre em função do uso de um plastificante elastomérico.

Baseado nos primeiros resultados, onde as composições formuladas com NBR 25 LM apresentaram desempenho menos satisfatório no ensaio de

compatibilidade em OMI e ENI, foram desenvolvidas outras três formulações identificadas como T7, T8 e T9 e repetidas as formulações identificadas como T3, T4 e T6 passando a ser chamadas T3.2, T4.2 e T6.2 conforme Tabela 6.

Tabela 6 – Composição das formulações desenvolvidas, quantidades em PHR

Matéria Prima	T3.2	T4.2	T6.2	T7	T8	T9
NBR 35LM	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
PLASTIFICANTE POLIMÉRICO	20,0	-	20,0	20,0	20,0	-
DOP	-	20,0	-	-	-	20,0
N 339	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
N 762	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
ÓX. ZINCO	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
ÁC. ESTEÁR.	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
RESINA A-80	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
ANTIOXIDANTE	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
ANTIOZONANTE	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
ENXOFRE	1,6	1,6	2,0			
MBTS	1,5	1,5	1,5			
TMTD	0,2	0,2	0,2			
PERÓXIDO 40%	-	-	-	4,0	4,8	4,0

Os compostos T3, T4 e T6 agora chamados T3.2, T4.2 e T6.2 foram formulados tal qual na primeira etapa do trabalho. Os testes T7, T8 e T9 foram formulados substituindo o enxofre, MBTS e TMTD por peróxido de dicumila 40% em carbonato de cálcio. Os compostos T7 e T8 foram formulados com plastificante polimérico sendo que no T8 foi acrescido 0,8 PHR de peróxido para verificar a influência do grau de vulcanização quando compensado o teor de peróxido em função do uso de um plastificante elastomérico. O composto T9 foi formulado com plastificante DOP. Na literatura não foi encontrado escala de equiparação para os teores de enxofre e peróxido e os teores utilizados foram sugeridos pelos fabricantes.

### 3.3 PREPARAÇÃO E VULCANIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

O preparo das amostras foi realizado segundo norma ASTM D 3182 [83]. As amostras de, aproximadamente, 40 gramas e previamente homogeneizadas e laminadas em um moinho de rolos, foram vulcanizadas a um tempo equivalente ao tempo ótimo de cura (T90), previamente determinado por reometria, em uma prensa hidráulica e em molde com dimensões de 150 x 150 x 2 mm, à temperatura de 170 °C.

### 3.4 ENVELHECIMENTO EM OMI E ENI

Os materiais foram envelhecidos conforme norma ABNT NBR 14274 [1]. Os corpos de prova para ensaio de tração foram condicionados em estufa a 100 °C  $\pm$  1 °C por um período de 16 horas. Após, foram acondicionados em frasco com tampa e em contato direto com o OMI e o ENI por 5, 7 e 14 dias. Sendo, as amostras de borracha submetida aos ensaios mecânicos e térmicos. O amostras de OMI e ENI envelhecidas por 7 dias foram avaliadas por análises físico-químicas, sendo comparada com amostras desses mesmos fluidos isolantes envelhecidas nas mesmas condições mas sem a presença dos elastômeros.

### 3.5 CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO OS COMPOSTOS

Os compostos T1, T2, T3, T4, T5 e T6 foram vulcanizados e submetidos aos ensaios de reometria, dureza Shore A e compatibilidade. Os compostos formulados na segunda etapa do trabalho T3.2, T4.2, T6.2, T7, T8 e T9 após a vulcanização, foram submetidos aos ensaios de reometria, dureza Shore A e compatibilidade, ao envelhecimento acelerado em OMI e EVN por 5, 7 e 14 dias em temperatura de 100 °C  $\pm$  1 °C, segundo norma ABNT NBR 14274<sup>52</sup> e

após envelhecimento, submetidos aos ensaios mecânicos de tração à ruptura, termogravimetria (TGA) e Análise termodinâmica mecânica (DMTA).

### **3.5.1 Ensaios mecânicos e térmicos dos compostos vulcanizados e envelhecidos**

#### **3.5.1.1 Dureza Shore A**

O ensaio foi realizado segundo norma ASTM D2240 [84], em durômetro Asker, modelo DD2 – A e foi baseado na resistência que o material oferece à penetração de uma ponta metálica específica em um corpo de prova vulcanizado, com tempo de aplicação de carga de 05 segundos. Este ensaio apresenta informações sobre a resistência associada às ligações cruzadas formadas no processo de vulcanização e ao grau de dispersão das cargas. Diferenças significativas de dureza em formulações semelhantes podem estar associadas ao grau de eficiência da vulcanização e do nível de dispersão da carga na matriz polimérica, salvo eventuais erros de pesagem.

#### **3.5.1.2 Reometria de torque**

O ensaio de reometria de torque foi realizado segundo a norma ASTM D2084 [85]. As amostras previamente homogeneizadas em cilindro de laboratório foram analisadas utilizando um reômetro do tipo ODR (reômetro de disco oscilante). Os ensaios foram conduzidos a temperatura de 160 °C para os compostos T1, T2, T3, T4, T5 e T6 e a temperatura de 170 °C para os compostos T3.2, T4.2, T6.2, T7, T8 e T9. A temperatura de ensaio corresponde à temperatura alcançada na prensa no momento da vulcanização. A amplitude de oscilação do rotor de  $\pm 1^\circ$ , utilizando aproximadamente 12 g de amostra. No ensaio é obtida a curva reométrica de torque em função do tempo, conforme

Figura 9, e apresentam as medidas do T90, que é o tempo ótimo de vulcanização e o tempo necessário para se atingir 90% do torque máximo na curva de reometria. O TS1 é a medida do tempo no qual o material começa a vulcanizar. O ML ou torque mínimo é a medida da rigidez da amostra não vulcanizada, obtida como o ponto mais baixo da curva, e o MH ou torque máximo é a medida da rigidez ou módulo de cisalhamento da amostra completamente vulcanizada em dada temperatura de vulcanização obtida como o ponto máximo da curva. Este ensaio apresenta a cinética da reação de vulcanização dos compostos, indicativos do seu comportamento reológico e o tempo ótimo de vulcanização a dada temperatura.

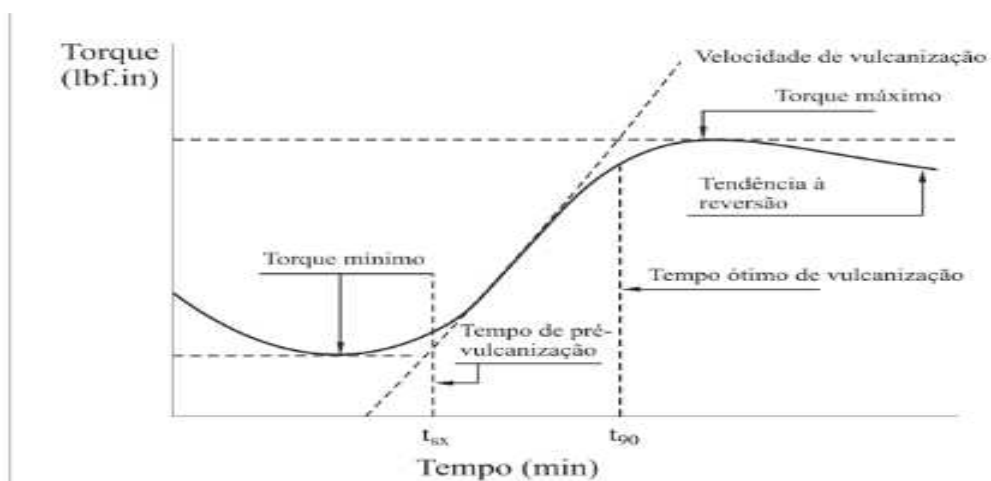


Figura 9 – Exemplo de curva de torque em função do tempo obtida no ensaio reométrico [86].

### 3.5.1.3 Resistência à Tração e Alongamento

O ensaio foi realizado conforme norma ASTM D 412 [87]. Foram medidas as espessuras dos corpos de prova e tracionados em uma máquina de ensaios da marca Instron, modelo 4467 equipada com célula de carga de 1 KN. Os corpos de prova foram vazados com forma e dimensões indicadas na Figura 10. Foram deformados uniaxialmente, até a ruptura a velocidade de 100 mm/min. Este ensaio apresenta informações sobre as propriedades elásticas do material. O corpo de prova é estendido a uma velocidade padrão constante até a sua ruptura. A resistência à tração é avaliada pela carga aplicada por

unidade de área no momento da ruptura e esta associada a resistência mecânica do material. O alongamento representa aumento percentual do comprimento da peça sob tração, no momento da ruptura.

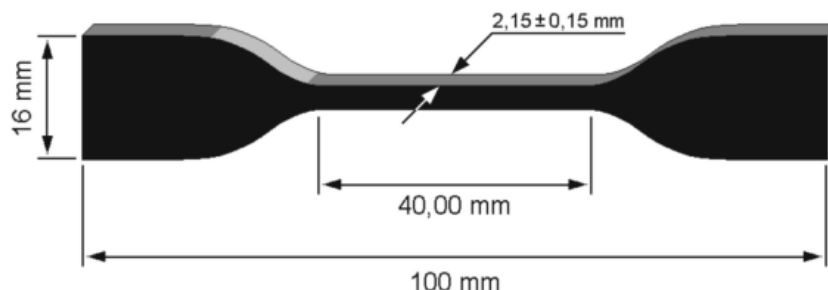


Figura 10 – Forma e dimensões do corpo de prova utilizado para os ensaios de tração e alongamento [7].

#### 3.5.1.4 Termogravimetria (TGA)

O ensaio foi realizado conforme norma ASTM E113 [88] em balança termogravimétrica, fabricado pela NETZSCH, modelo TG-209. Cerca de 20 mg de amostra foram aquecidas a partir de 20 °C, em atmosfera inerte de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 20 °C/ min até a temperatura de 550 °C. A seguir, foi introduzida atmosfera de oxigênio, mantendo a mesma taxa de aquecimento, até a temperatura de 800 °C. Com este ensaio pode-se verificar a perda de massa referente à extração de plastificante ou outros componentes da formulação e a possível permeação do OMI e ENI no elastômero.

#### 3.5.1.5 Análise termodinâmica mecânica (DMTA)

O ensaio foi realizado conforme norma ASTM E1640 [89], em equipamento DMTA fabricado pela NETZSCH, modelo 242 no modo de penetração. Foram utilizadas placas de 10 mm x 10 mm e espessura de 3,15 mm. O ensaio foi realizado em atmosfera de nitrogênio na faixa de temperatura de – 60 °C até 30 °C, frequência da força dinâmica de 1 Hz e taxa de aquecimento de 3 °C/ min e fluxo de nitrogênio de 50 ml/ min. Este ensaio

permitiu observar, através do deslocamento da temperatura de transição vítrea e da intensidade de  $\tan \delta$ , as alterações promovidas pela extração do plastificante e outros componentes da formulação e a provável permeação do OMI e ENI na amostra.

### **3.5.2 Análise físico-química do OMI e ENI**

#### **3.5.2.1 Índice de Neutralização**

O ensaio foi realizado conforme norma NBR 14248 [90], com auxílio de agitador mecânico Metron, modelo E349. O resultado expressa a quantidade de hidróxido de potássio (KOH) consumida para neutralizar constituintes ácidos presentes no óleo e é expressa em mg KOH/ g óleo. O ensaio foi realizado por titulação em presença de indicador até o ponto de viragem, à uma temperatura de 25 °C +/- 3 °C.

#### **3.5.2.2 Verificação da cor**

O ensaio foi realizado conforme norma NBR 14483 [91]. O resultado de cor é obtido pela comparação de uma amostra do OMI ou ENI em análise com a escala de OMI ou ENI padrão, medidos em instrumento fabricado pela Fischer Scientific Company, modelo 13-449, que varia de amarelo claro até castanho escuro. Para óleos em uso pode caracterizar contaminação, carbonização ou oxidação. A temperatura de ensaio foi de 25 °C +/- 3 °C.

#### **3.5.2.3 Densidade a 20/ 4 °C**

O ensaio foi realizado conforme norma NBR 7148 [92] onde uma amostra de óleo é coletada e injetada no equipamento Density meter fabricado

pela Anton PAAR, modelo DMA 48. Após um breve tempo, é realizada a leitura da densidade, expressa em  $\text{g.ml}^{-1}$ , pode caracterizar frações leves e pesadas de contaminantes. A temperatura de ensaio foi de  $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### 3.5.2.4 Fator de perdas dielétricas

O ensaio foi realizado conforme norma NBR 12133 [93]. Os valores encontrados, em %, expressam as medidas das perdas em um líquido isolante quando submetido a um campo elétrico alternado, e consiste em colocar o fluido dielétrico em um capacitor e aplicar uma tensão senoidal “U”. O fator de perdas dielétricas foi medido em equipamento marca TETTEX AG Instruments, modelo 2822 HS em temperatura de  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### 3.5.2.5 Viscosidade cinemática

O ensaio foi realizado conforme norma NBR 1044 [94], em equipamento de banho fabricado pela Precilabo, modelo EXE, Haake fabricado pela Thermo, modelo DL 30 e Coluna fabricada pela Cannon. No ensaio foi medida a resistência ao escoamento do óleo expressa em cSt. A viscosidade do óleo isolante deve ser tal que garanta a convecção do óleo dentro do equipamento elétrico facilitando a troca com o meio ambiente do calor gerado pelas perdas do equipamento.

#### 3.5.2.6 Tensão interfacial

O ensaio foi realizado segundo norma NBR 6234 [95], com anel de fio de platina do fabricante Krüss, raio de 9,545 mm e raio do fio de platina de 0,185 mm e expressa, em mN/m. Nesta análise foi medida a força necessária para que um anel de platina rompa a interface água/ óleo, relacionando à concentração direta de compostos polares presentes.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 RESULTADOS DA PRIMEIRA ETAPA.

#### 4.1.1 Resultados de reometria

A eficiência e a cinética da reação de vulcanização dos compostos elastoméricos não são apenas influenciados pelos agentes promotores da vulcanização e ativação, mas também por outros ingredientes da formulação.

As Figuras 9 a 14 apresentam as curvas reométricas de torque em função do tempo, onde se observa a evolução da vulcanização dos compostos T1, T2, T3, T4, T5 e T6.

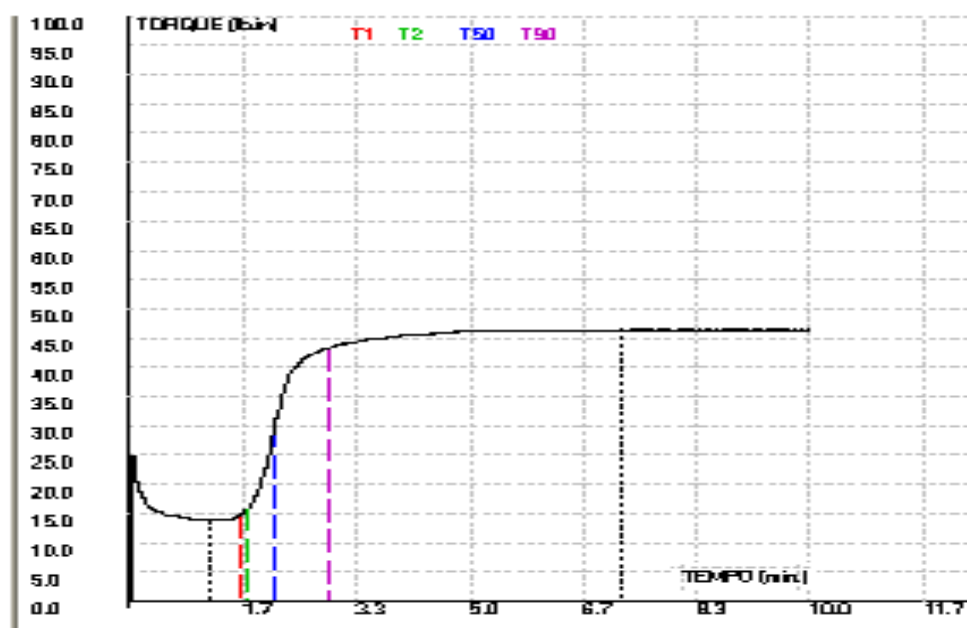


Figura 11 – Curvas de torque em função do tempo da amostra T1, a 160 °C

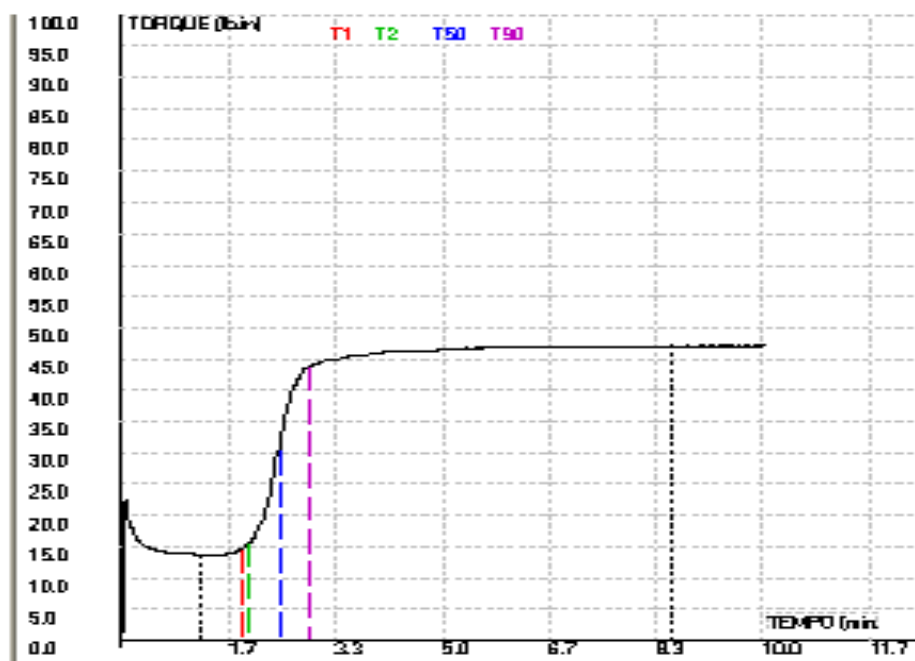


Figura 12 – Curvas de torque em função do tempo da amostra T2, a 160 °C

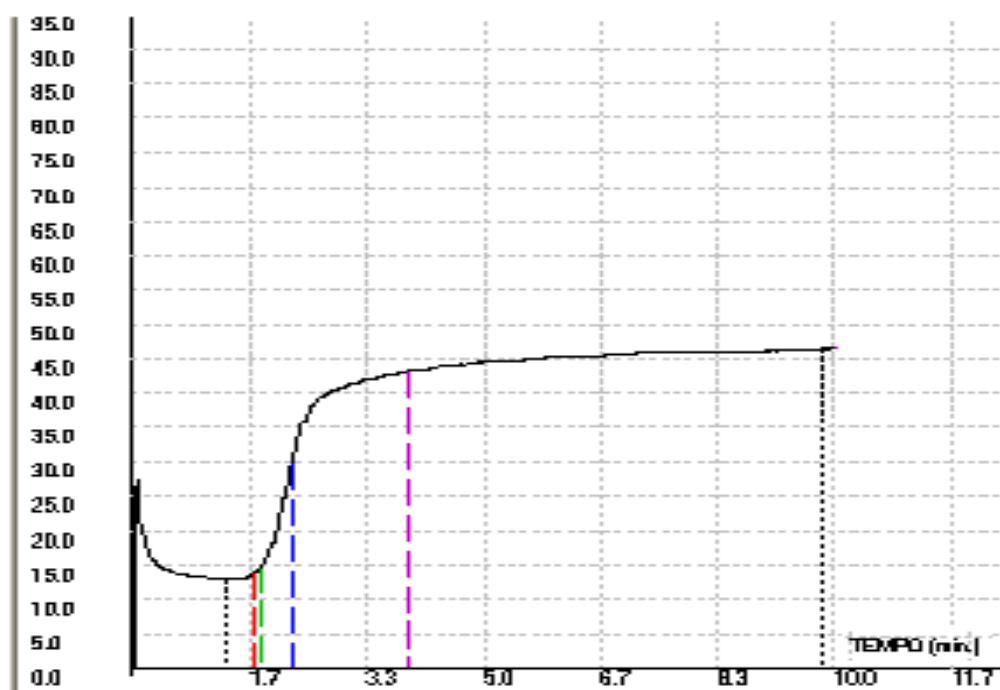


Figura 13 – Curvas de torque em função do tempo da amostra T3, a 160 °C

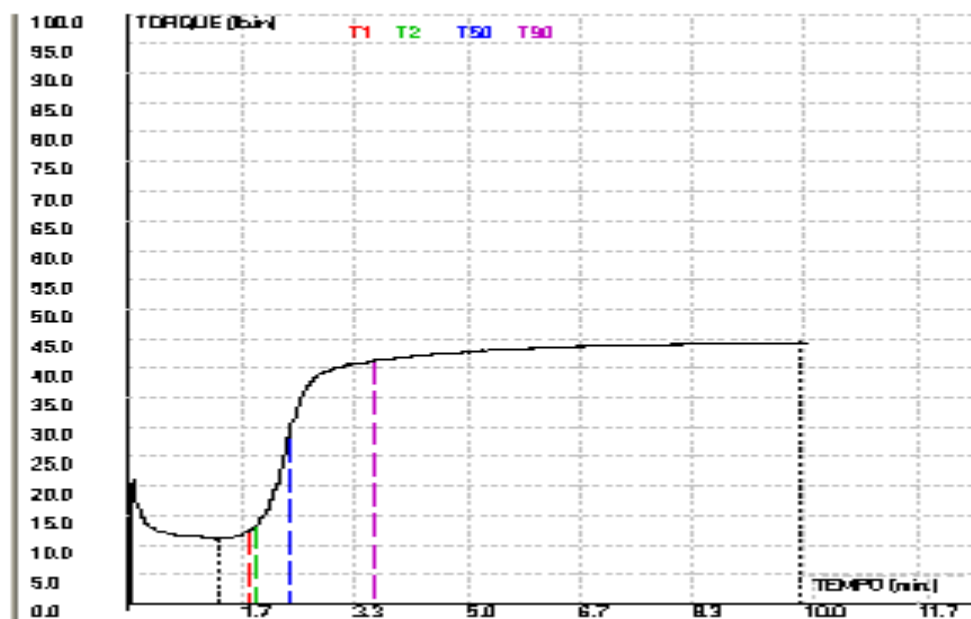


Figura 14 – Curvas de torque em função do tempo da amostra T4, a 160 °C.

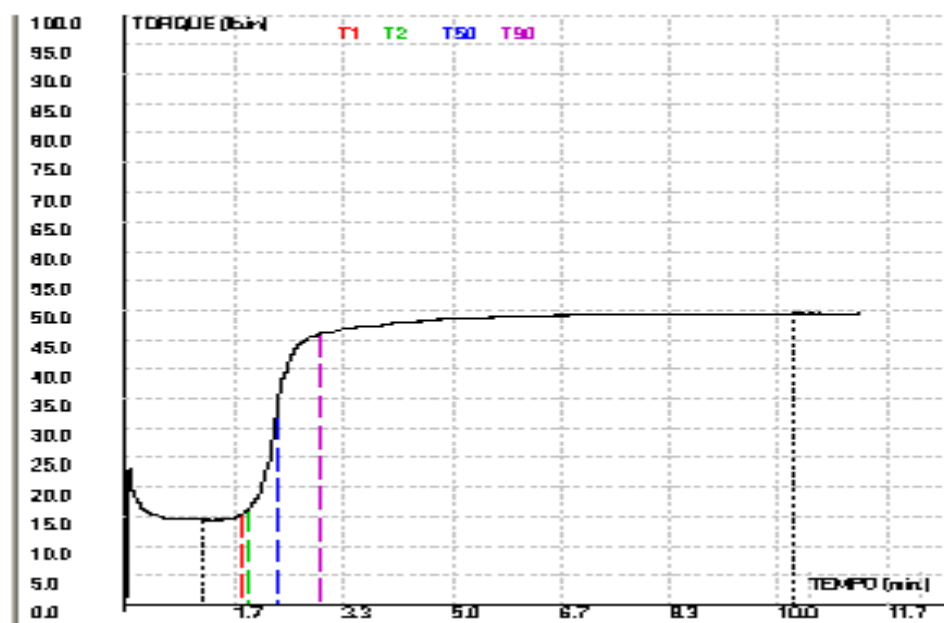


Figura 15 – Curvas de torque em função do tempo da amostra T5, a 160 °C

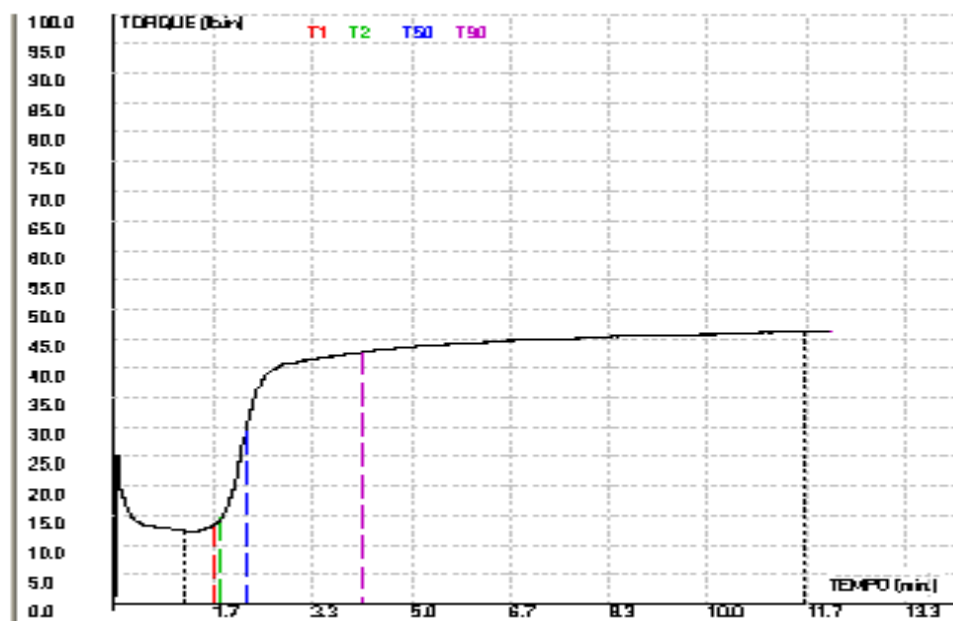


Figura 16 – Curvas de torque em função do tempo da amostra T6, a 160 °C

Para uma melhor visualização e compreensão dos resultados obtidos no ensaio de reometria, os dados foram exportados dos gráficos e dispostos na Tabela 7, e os valores de ML e MH convertidos para o SI.

Tabela 7 - Comparativo dos dados obtidos no ensaio de reometria de torque das amostras T1, T2, T4, T5 e T6.

Amostras	T 90 (Segundos)	TS1 (Segundos)	ML (N.m)	MH (N.m)
T1	175	98	1,56	5,25
T2	175	112	1,53	5,32
T3	235	103	1,46	5,25
T4	217	104	1,25	5,03
T5	179	106	1,61	5,19
T6	249	101	1,40	5,21

Os gráficos de reometria mostram que os compostos T1, T2 e T5 apresentam tempos de vulcanização (T90) menores se comparados aos demais. Estes compostos foram formulados usando borracha nitrílica com teor de acrilonitrila de 28% o que indica que a fração elastomérica na macromolécula é maior do que as demais formuladas com borracha nitrílica

com 34% de acrilonitrila. O grupamento acrilonitrila possui lateralmente átomos de nitrogênio ligados a átomos de carbono. É de se esperar que a presença deste grupamento lateral dificulte o empacotamento das cadeias do elastômero, aumentando a distância entre as cadeias [2]. Teores menores de acrilonitrila tendem a possibilitar um melhor empacotamento das cadeias, como nos casos dos materiais formulados com teor de ACN de 28% e com menor distância entre as cadeias dos compostos T1, T2 e T5 favorece a formação das ligações cruzadas e diminuem o tempo ótimo de cura.

Os valores do ML estão relacionados com o comportamento reológico e, desta forma, espera-se que quanto menor forem os valores de ML menor será a viscosidade *Mooney*, que é a resistência do material ao escoamento, e maior a fluência dos compostos. Como já comentado, a presença de teores mais elevados de acrilonitrila tende a aumentar a distância entre as cadeias [2]. Desta forma, nos compostos T3, T4 e T6 (com 34 % de acrilonitrila), os segmentos de cadeia mais afastados encontram maior mobilidade e, portanto, maior fluência, o que justifica valores de ML mais baixos se comparados aos compostos T1, T2 e T4 (com 28 % de acrilonitrila) que possuem cadeias mais próximas umas das outras.

O TS1 apresentou uma pequena variação entre os compostos, mas que não interfere no comportamento dos materiais. O TS1 é um item de controle para determinar o início da vulcanização e está associado ao sistema de aceleração utilizado. Como o sistema de aceleração foi o mesmo para todas as formulações era esperada uma variação pequena. O TS1 é um parâmetro importante para se determinar a segurança durante o processamento dos compostos nos processos que se seguem após a mistura como extrusão, calandragem e outros, antes que os mesmos apresentem pré-vulcanização.

O MH é o parâmetro relacionado ao módulo de cisalhamento do material vulcanizado e apresenta relação com a medida de dureza dos compostos. Relacionado com o grau de entrecruzamento é, portanto, afetado pelo tipo e pela quantidade do agente promotor de ligações cruzadas. Como nesta etapa

do trabalho foi usado somente enxofre em teores iguais ou muito semelhantes, esta medida não apresentou variação significativa.

Nos compostos T5 e T6 foram acrescentados de 0,4 PHR de enxofre, o que parece não ter afetado de forma significativa nenhum dos parâmetros avaliados na reometria.

Definidos os tempos ótimos de cura pelo T90, os compostos foram vulcanizados e submetidos aos ensaios de dureza shore A e compatibilidade em OMI e ENI.

#### **4.1.2 Resultados de dureza shore A**

A medida da dureza shore A foi realizada antes e após o ensaio de envelhecimento e compatibilidade. Esta resistência está associada às ligações cruzadas formadas no processo de vulcanização e ou degradação, ao grau de dispersão das cargas, fatores de envelhecimento, ataque químico entre outros.

As Figuras 15 e 16 apresentam os resultados do ensaio de dureza nos compostos T1, T2, T3, T4, T5 e T6 antes e após 7 dias de envelhecimento em OMI e ENI.

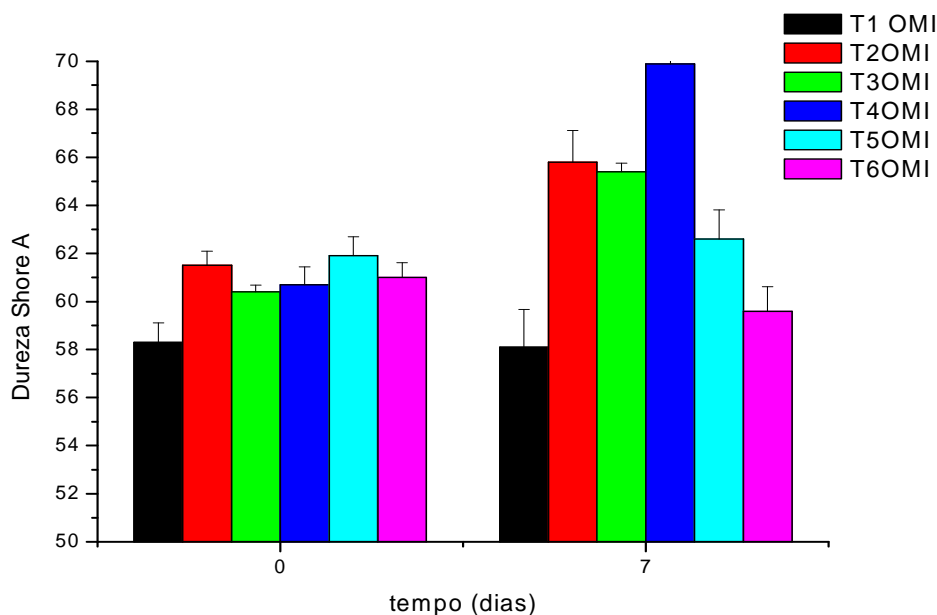


Figura 17 – Variação de dureza das amostras dos compostos elastoméricos antes e após 7 dias de envelhecimento em OMI.

Os valores de Dureza para os compostos originais T1, T2, T3, T4, T5 e T6 sem envelhecimento não apresentaram variação significativa e estão dentro da variação aceitável na norma ASTM D2240 [84] que prevê o valor nominal  $\pm 5$  pontos de dureza. Este resultado era esperado por não apresentar variação significativa nos valores de MH, ou seja, por apresentarem sistemas de vulcanização iguais ou muito semelhantes e terem sido formulados com os mesmos tipos e teores de carga. Poderia se observar alguma variação em função dos diferentes plastificantes utilizados, uma vez que nos compostos T1, T3 T5 e T6 foi usado o plastificante polimérico e nos compostos T2 e T4 o plastificante DOP, em iguais teores. Porém, não se percebeu influência do tipo de plastificante na propriedade de dureza antes do envelhecimento, provavelmente em função de a variação nos teores de enxofre serem pequenas.

Nos compostos envelhecidos por sete dias à  $100\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  em OMI, observou em algumas formulações alterações na medida de dureza Shore A.

O T1 e o T5 praticamente não apresentaram alteração na medida de dureza após o envelhecimento em OMI. Isso ocorreu, provavelmente, devido a esses compostos serem formulados com NBR de teor de acrilonitrila de 28% e plastificante polimérico com baixo teor de teor de acrilonitrila (26%). O teor menos pronunciado de acrilonitrila tende a conferir à cadeia do elastômero um melhor empacotamento das e cadeias, dificultando a permeação do OMI entre elas e diminuindo os efeitos de degradação e enrijecimento no elastômero.

Os demais compostos apresentaram enrijecimento quando envelhecidos em OMI. O composto T2, formulado com DOP, apresentou aumento de aproximadamente 4 pontos de dureza. O OMI, apolar, possui afinidade com a fração apolar do elastômero. Desta forma, é possível que o OMI tenha permeado a amostra e expelido o DOP do composto, enrijecendo-o, o que pode iniciar processo de degradação com quebra das ligações covalentes do elastômero e formação de radicais livres, que podem reagir com o oxigênio ou outro componente da composição ou ainda reagir entre si, formando ligações entrecruzadas (reticulações) nas cadeias do polímero, aumentando desta forma a dureza.

Os compostos T3, T4 e T6 também tiveram aumento na medida da dureza shore A, sendo o T4 o que apresentou maior ganho, de 9 pontos. Estes compostos foram formulados com NBR 34% de acrilonitrila e, portanto, possuem maior grupamento lateral ao longo da cadeia se comparado aos compostos T1, T2 e T5, formulados com NBR com 28% de acrilonitrila. É de se esperar que isto acabe dificultando o empacotamento das cadeias da macromolécula elastomérica e, provavelmente, aumenta a permeabilidade do material a fatores externos. O T4, além dos fatores destacados referentes à NBR 34% de acrilonitrila, foi formulado com DOP o que a exemplo do T2 acaba por ter o DOP expelido pelo OMI que possa ter permeado a amostra, que por si só acarretaria enrijecimento do material e ganho de Dureza. Isto parece ser evidenciado pelo fato de ser o T4 o composto com maior aumento de dureza.



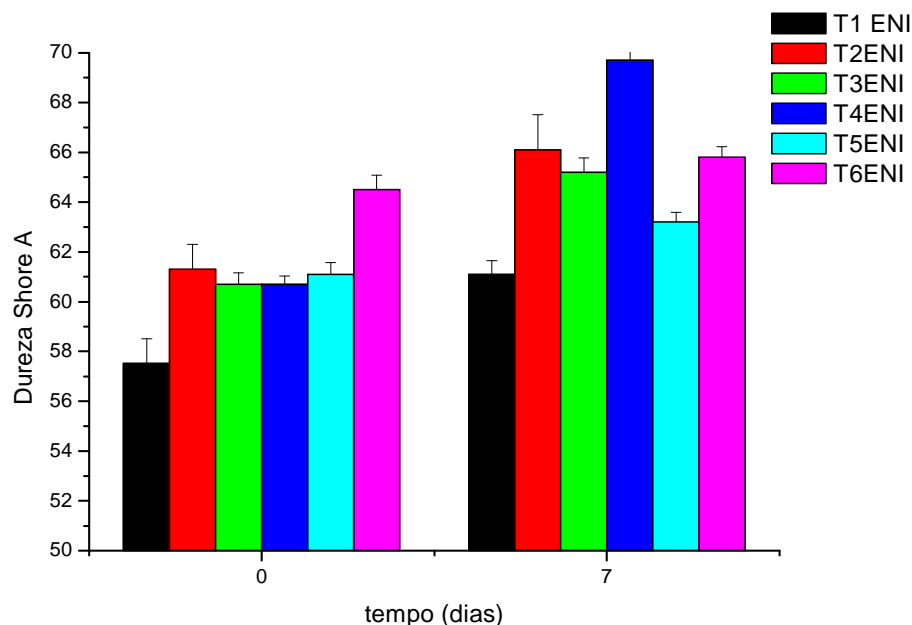


Figura 18 – Variação de dureza das amostras dos compostos elastoméricos antes e após 7 dias de envelhecimento em ENI.

Todos compostos envelhecidos em ENI apresentaram aumento na dureza shore A se comparados aos compostos sem envelhecimento. A molécula do ENI, ao contrário do OMI, apresenta grupamentos ésteres polares e frações vinílicas grandes de caráter apolar. Isto o torna compatível e com afinidade química com ambas as frações do elastômero, ou seja, com a fração polar oriunda da acrilonitrila e com a fração apolar oriunda do butadieno.

Os testes T1 e T5 foram os que apresentaram menor incremento de dureza. Provavelmente por serem formulados com NBR 28% de acrilonitrila e Nirpol 1312 LV. Desta forma, com a polaridade menos evidente se comparados às demais composições e um empacotamento provavelmente favorecido [2], torna-se menos suscetível a permeação. Ainda assim, devido a afinidade existente entre a acrilonitrila presente na NBR e o ENI, é possível que o ENI permeou a amostra e iniciou processos de degradação com incremento da dureza.

O composto T2, formulado com NBR 28% de acrilonitrila apresentou ganho de dureza mais elevado que os compostos T1 e T5 formulados, com o mesmo elastômero, provavelmente pelo fato de serem formulados com DOP, de caráter polar e com afinidades com o ENI, e tendo o mesmo migrado para o óleo, enrijecendo o composto e iniciando processos de degradação.

Os compostos T3, T4 e T6 apresentaram considerável aumento de dureza, principalmente o T4. Eles foram formulados com a NBR com teor de acrilonitrila maior e, portanto, com a polaridade mais acentuada ao longo da cadeia se comparado às composições formuladas com a NBR de menor teor de acrilonitrila. Além dos fatores de empacotamento e, consequente, permeabilidade desfavorecidos o mesmo apresenta afinidade química maior com o ENI devido ao aumento da evidência do caráter polar nas cadeias do elastômero. O T4, além dos fatores descritos para os compostos T3 e T6, foi formulado com DOP que possui afinidade com o ENI e deve migrar para o óleo enrijecendo o material.

#### 4.1.3 Resultado do ensaio de compatibilidade

O ensaio de compatibilidade apresentou os resultados descritos nas Tabela 8 e 9:

Tabela 8 – Resultados dos ensaios de compatibilidade em OMI

Ensaio	Unidade	Referência	T1 + OMI	T2 + OMI	T3 + OMI	T4 + OMI	T5 + OMI	T6 + OMI
Índice de Neutralização	mg KOH/g de óleo	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
Cor	-----	0	0	0	0	0	0	0
Densidade	g/mL	0,8919	0,8919	0,8919	0,8919	0,8919	0,8919	0,8919
Fator de Perdas Dielétricas	%	0,035	0,6	0,4	0,2	0,1	0,4	0,1
Tensão Interfacial	dina/cm	50,1	32,9	41,1	34	41,1	33,3	35,6

Tabela 9 – Resultados dos ensaios de compatibilidade ENI

Ensaio	Unidade	Referência	T1 + ENI	T2 + ENI	T3 + ENI	T4 + ENI	T5 + ENI	T6 + ENI
Índice de Neutralização	mg KOH/g de óleo	0,02	0,07	0,08	0,03	0,04	0,05	0,03
Cor	—	0	0	0	0	0	0	0
Densidade	g/mL	0,9198	0,9198	0,9198	0,9198	0,9198	0,9198	0,9198
Fator de Perdas Dielétricas	%	2	29,8	28,5	27,3	21,2	25,8	22,1
Viscosidade Cinemática	CST	36,53	36,41	36,54	36,46	36,55	36,32	36,46

Os resultados do ensaio de compatibilidade em OMI e ENI não atenderam por completo as especificações previstas na norma ABNT NBR 14274 [1].

Todas as amostras submetidas ao ensaio de compatibilidade em OMI ficaram conformes em nos quesitos cor, densidade e índice de neutralização. Que devem apresentar variação máxima de 0,5 em escala de cor, não apresentar variação elevada da densidade, e máximo de 0,02 mg de KOH/g de óleo, quando comparado com a referência.

Os resultados menos satisfatórios para o ensaio do fator de perdas dielétricas foram em T1, T2 e T5, formulados com NBR com teor de acrilonitrila de 28% que por ter maior porcentagem de butadieno (apolar), pode permitir maior permeação do OMI (apolar) possibilitando extração de componentes. Como nesse ensaio é medida, sob o ponto de vista químico, a corrente dissipada pelo óleo e mede indiretamente os produtos polares ou polarizáveis e partículas metálicas ou não, sugere que algum constituinte polar ou metálico tenha sido extraído das formulações elastoméricas para o OMI.

No ensaio de tensão interfacial nenhum dos compostos atendeu a especificação que prevê a diminuição de no máximo 5 dina/cm em relação a referência. A redução do valor foi bastante considerável e os piores resultados foram em T1 e T5. Como a diminuição destes valores está associado ao possível aumento da polaridade no OMI, algum componente polar pode ter

migrado para o óleo ou desencadeado reações de degradação no OMI, com formação de radicais livres com caráter polar.

Todas as amostras submetidas ao ensaio de compatibilidade em ENI ficaram conformes em cor, densidade e viscosidade cinemática. No ensaio de índice de neutralização as amostras de T1, T2 e T5 não atenderam a especificação que prevê o aumento de 0,02 mg de KOH/g de óleo, sendo os piores resultados em T1 e T2. Isto sugere que, possivelmente, algum componente ácido, como ácido esteárico, esteja sendo extraído das formulações elastoméricas e/ou desencadeado processos de degradação desse óleo. Os compostos T3, T4 e T6 apresentaram valores dentro da especificação, sendo os melhores resultados obtidos em T3 e T6 que tem maior teor de acrilonitrila.

No ensaio do fator de perdas dielétricas novamente nenhum dos compostos testados atendeu o especificado na norma. Os resultados, de uma maneira geral, ficaram muito acima da especificação que prevê aumento de no máximo 0,005% em relação ao ENI padrão. Os resultados menos satisfatórios foram em T1 e T2, sugerindo que nessas formulações, com menor teor de acrilonitrila, alguns constituintes polares ou metálicos podem ter migrado para o ENI.

Os compostos T1, T2 e T5, formulados com NBR 25 LM com teor de acrilonitrila de 28%, mesmo tendo apresentado bons resultados nas medidas de dureza após envelhecimento em OMI e ENI, apresentaram os resultados menos satisfatórios em compatibilidade em OMI e ENI e por isso foram descartados na segunda etapa do trabalho.

## 4.2 RESULTADOS DA SEGUNDA ETAPA.

### 4.2.1 Resultados dos ensaios reométricos.

As Figuras 17 a 22 apresentam as curvas reométricas de torque em função do tempo, onde se observa a evolução da vulcanização dos compostos T3.2, T4.2, T6.2, T7, T8 e T9.

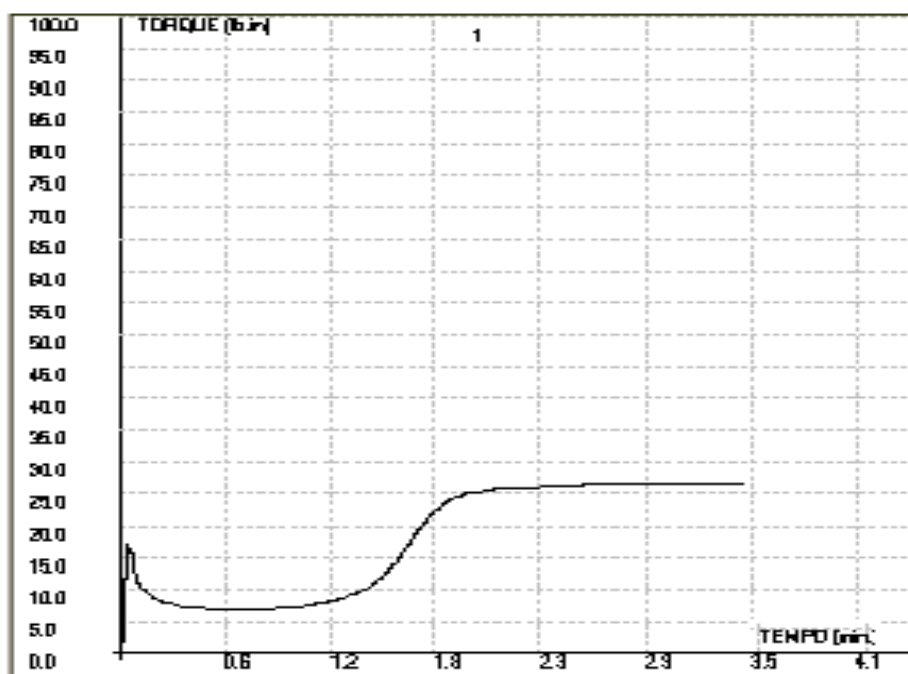


Figura 19 – Curvas de torque em função do tempo da amostra T3.2, a 170 °C

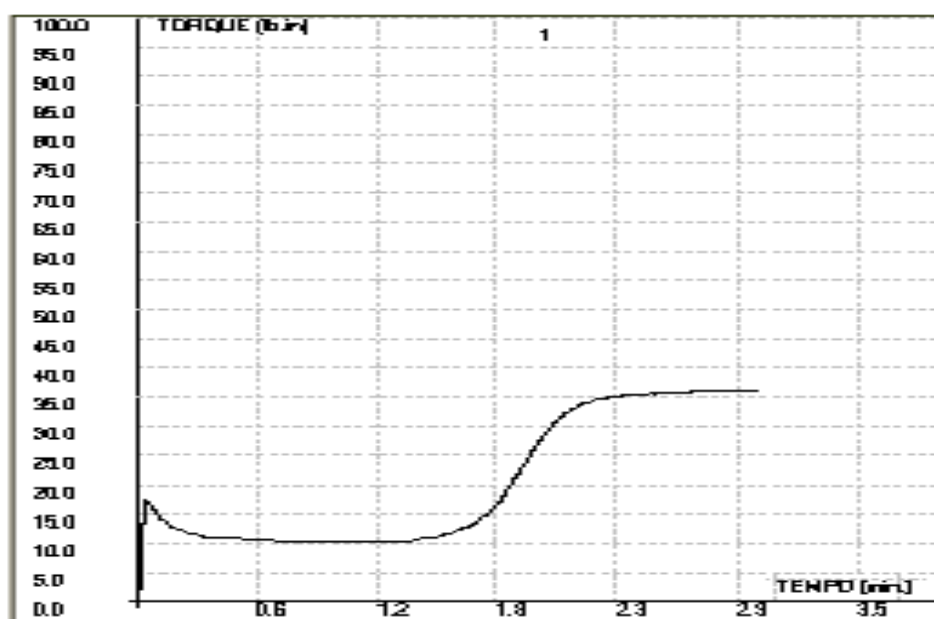


Figura 20 – Curvas de torque em função do tempo da amostra T4.2, a 170 °C

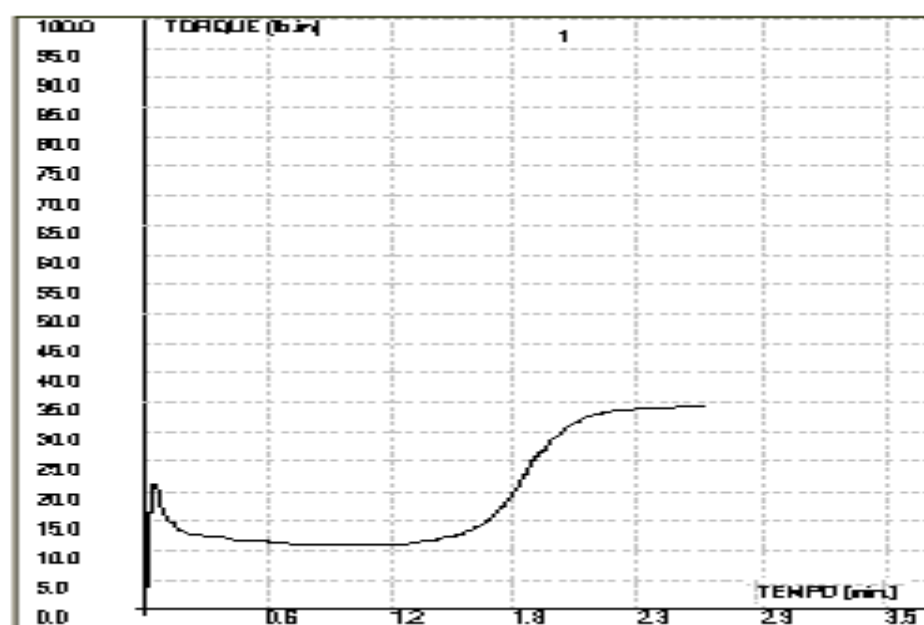


Figura 21 – Curvas de torque em função do tempo da amostra T6.2, a 170 °C

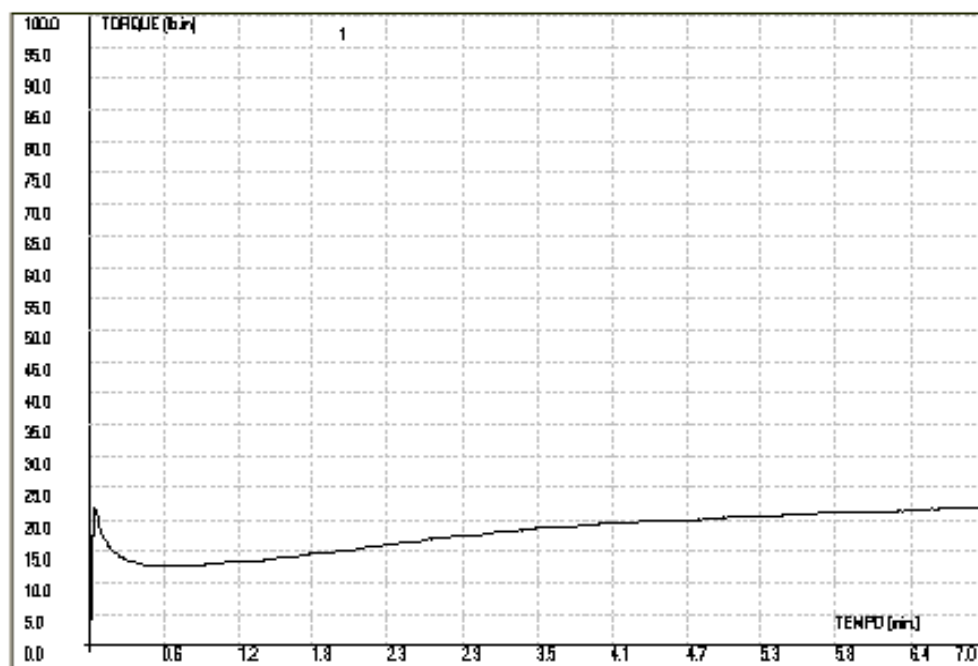


Figura 22 – Curvas de torque em função do tempo da amostra T7, a 170 °C

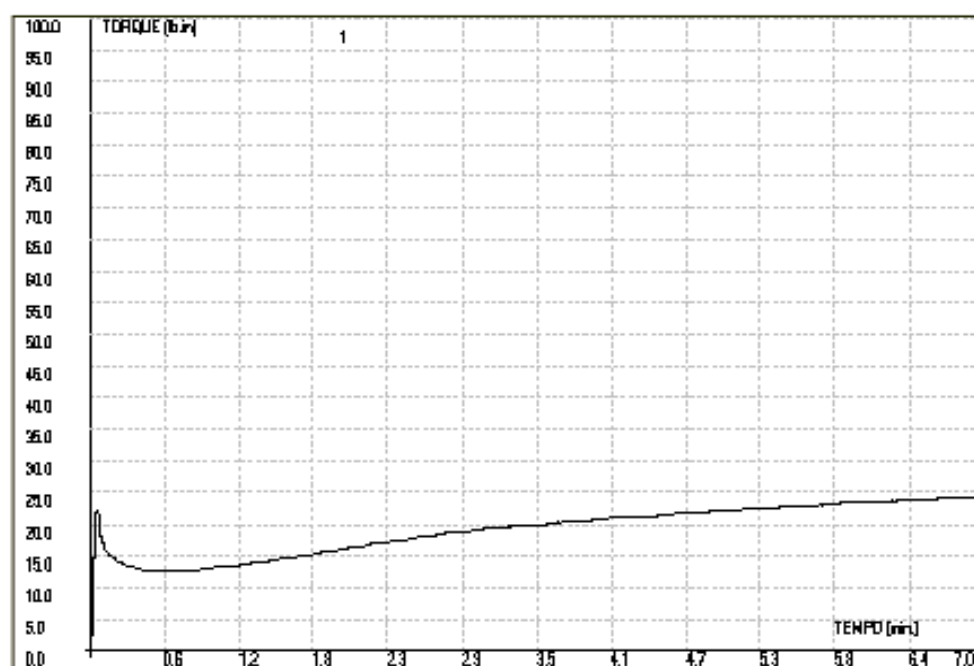


Figura 23 – Curvas de torque em função do tempo da amostra T8, a 170 °C

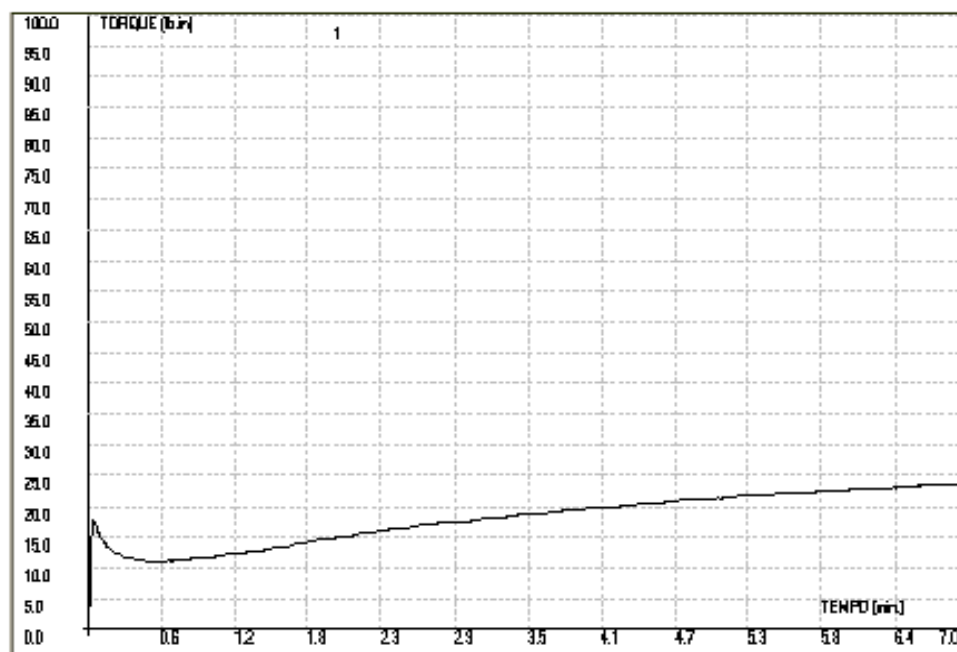


Figura 24 – Curvas de torque em função do tempo da amostra T9 a 170 °C

Para uma melhor visualização e compreensão dos resultados obtidos no ensaio de reometria, os dados foram exportados dos gráficos e dispostos na Tabela 10, e os valores de ML e MH convertidos para o SI.

Tabela 10 - Comparativo de reometria de torque das amostras T3.2, T4.2, T6.2, T7, T8 e T9.

Amostras	T 90 (segundos)	TS1 (segundos)	ML (N.m)	MH (N.m)
T3.2	129	87	1,14	4,00
T4.2	119	76	1,11	3,86
T6.2	124	83	1,22	3,90
T7	341	72	1,42	2,46
T8	348	71	1,42	2,74
T9	347	68	1,25	2,67

A cinética de cura do sistema de vulcanização com enxofre e peróxido são bastante diferentes. Enquanto os sistemas de vulcanização com enxofre são aditivados com aceleradores que catalisam a reação e a promoção das ligações cruzadas, os peróxidos reagem de forma gradativa e continuada até a completa vulcanização [23].



Os compostos T3.2, T4.2 e T6.2 foram vulcanizados com enxofre e aceleradores e por isso apresentaram tempos de vulcanização T90 menores que os compostos T7, T8 e T9.

Para os compostos T3.2 e T6.2 os valores de T90, TS1, ML e MH não apresentaram variação significativa o que indica que a adição de 0,4 PHR de enxofre ao composto T6.2 não alterou as características da curva de vulcanização. O elastômero e plastificantes usados em ambos os compostos foram iguais em tipo e teor na formulação, evidenciando a similaridade nos resultados do ensaio de reometria.

Para o composto T4.2 observou-se pequena redução no T90 e TS, possivelmente ocasionado por aumento de temperatura durante o processamento em função de um período maior de mistura, o que é comum quando se faz uso do DOP como plastificante devido ao estado menos viscoso, o que dificulta a mistura em cilindro de laboratório. O valor do ML apresentou redução, provavelmente em função da polaridade do DOP, o que aumenta a distância entre as cadeias do elastômero devido a repulsão com a fração apolar, desfavorecendo o empacotamento quando comparado ao uso do plastificante polimérico, e favorecendo a mobilidade dos segmentos de cadeia, aumentando a fluência do composto e consequentemente o ML. O valor de MH do composto T4.2 praticamente não apresentou variação, provavelmente em função dos teores de enxofre e NBR serem iguais ao teste 3.2. O acréscimo de enxofre no composto T6.2 não alterou de forma significativa as propriedades reométricas do mesmo.

Como esperado, as formulações aditivadas com peróxido apresentaram tempos de vulcanização maiores do que quando usado enxofre. Os peróxidos não são usados com aceleradores de vulcanização, o que torna sua reação mais lenta. Porém, as ligações cruzadas obtidas com o uso de peróxidos são mais estáveis que com enxofre. A força de ligação C-C é da ordem de 350 KJ, enquanto as ligações C-S são de 285 KJ [23]. Desta forma, os compostos T7,

T8 e T9 apresentaram T90 com valores maiores se comparados aos T3.2, T4.2 e T6.2.

O TS1 apresentou uma pequena variação entre os compostos, mas que não interfere no comportamento dos materiais. Por ser um item de controle para determinar o início da vulcanização, está associado ao sistema de aceleração utilizado. Como o sistema de vulcanização foi o mesmo para todas as formulações T7, T8 e T9 era esperada uma variação pequena.

O ML apresentou pequeno incremento para os compostos vulcanizados com peróxido. Os peróxidos são mais sensíveis à temperatura se comparados ao enxofre o que o torna mais reativo durante o processo de mistura e homogeneização onde a temperatura se eleva para aproximadamente 110 °C. Desta forma, é possível que a reação de vulcanização tenha se iniciado durante a mistura dos componentes e aditivação com o peróxido, promovendo algumas ligações cruzadas que não comprometem o comportamento viscoelástico das formulações, mas que resultou em valor de ML mais alto se comparado aos testes T3.2, T4.2 e T6.2.

As medidas de MH são as que mais apresentaram diferença se comparadas às formulações vulcanizadas com enxofre. A vulcanização com peróxido é mais lenta e gradativa. É possível que esse tempo maior permita ao elastômero conformação mais ordenada que com enxofre, que melhore a mobilidade dos segmentos da macromolécula do elastômero e diminua seu módulo de cisalhamento, resultando em valores de MH mais baixos. Ainda é possível que, o teor de peróxido utilizado nas formulações tenha sido menor se equiparado aos teores de enxofre, resultando em quantidade menor de ligações cruzadas e módulo de cisalhamento e medidas de MH menores.

#### 4.2.2 Determinação da dureza shore A

As Figuras 23 a 28 apresentam os resultados do ensaio de dureza shore A dos compostos T3.2, T4.2, T6.2, T7, T8 e T9 sem e após 5, 7 e 14 dias de envelhecimento em OMI e ENI.

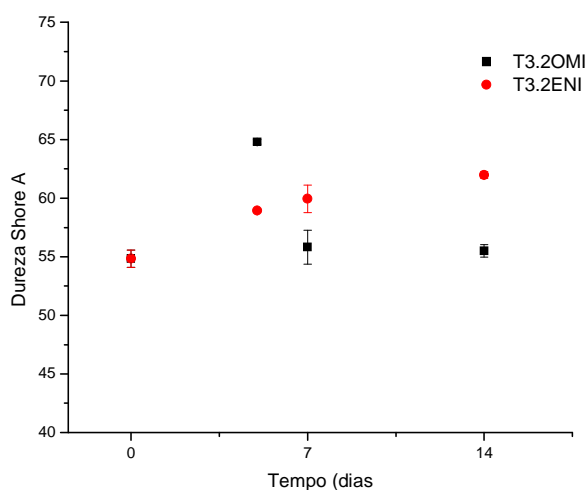


Figura 25 – Variação da dureza Shore A em função do tempo de envelhecimento da amostra T3.2.

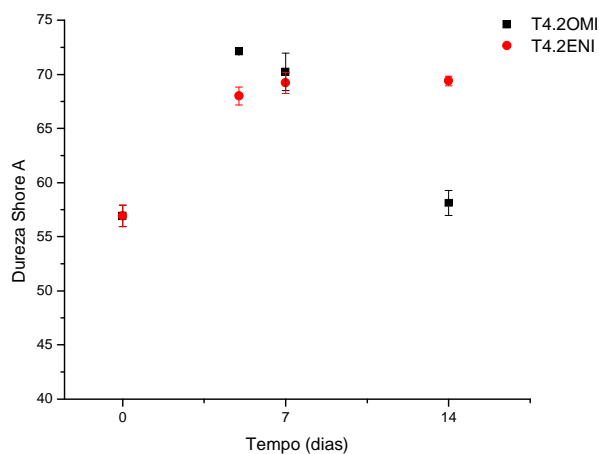


Figura 26 – Variação da dureza Shore A em função do tempo de envelhecimento da amostra T4.2.

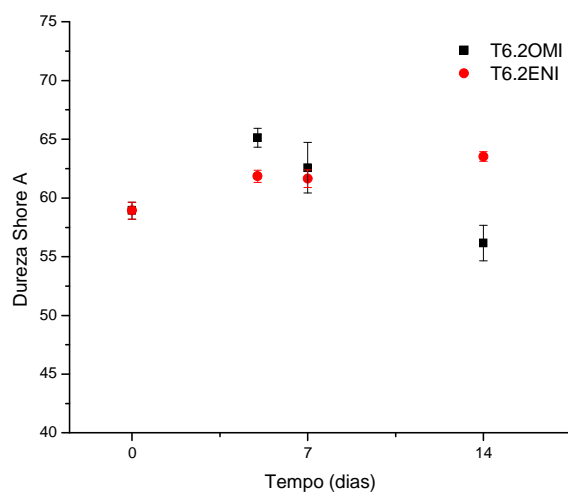


Figura 27 – Variação da dureza Shore A em função do tempo de envelhecimento da amostra T6.2.

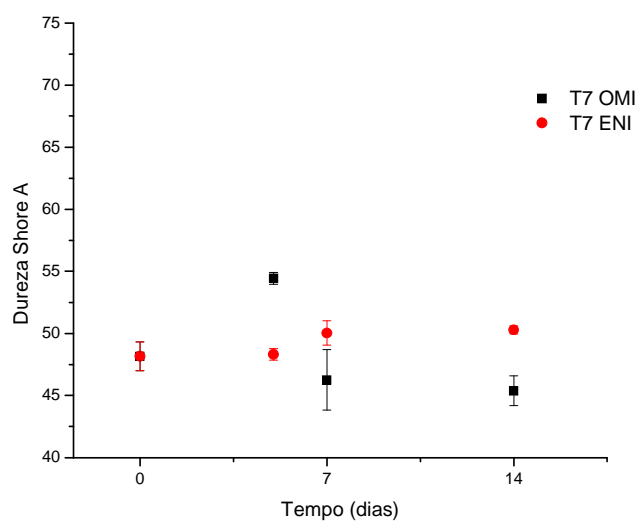


Figura 28 – Variação da dureza Shore A em função do tempo de envelhecimento da amostra 7.

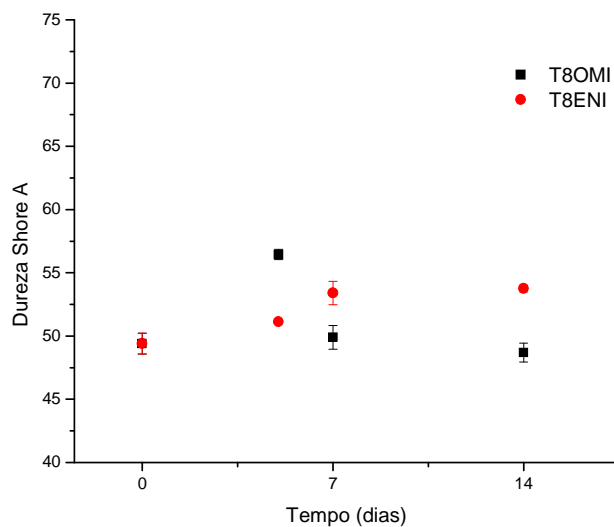


Figura 29 – Variação da dureza Shore A em função do tempo de envelhecimento da amostra T8.

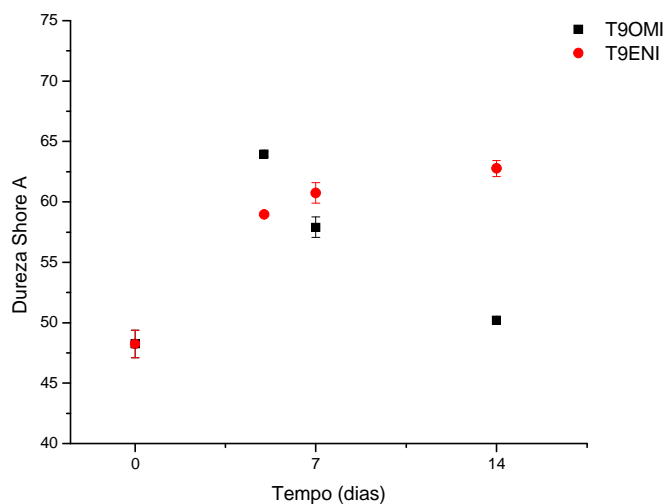


Figura 30 – Variação da dureza Shore A em função do tempo de envelhecimento da amostra T9.

Os compostos T3.2, T4.2 e T6.2, vulcanizados com enxofre, apresentaram dureza mais elevada se comparadas às medidas de dureza dos compostos T7, T8 e T9, vulcanizadas com peróxido. Os valores de dureza e MH sugerem que a conformação das cadeias do elastômero altere quando vulcanizadas com enxofre e peróxido, provavelmente, em função da diferença na cinética de vulcanização entre os dois sistemas, como foi observado nos

gráficos de reometria. Ainda, é possível que, além da diferença de conformação entre os dois sistemas, o teor de peróxido utilizado nas formulações tenha sido menor se equiparado aos teores de enxofre, resultando em uma quantidade menor de ligações cruzadas e, conseqüente, redução da dureza dos compostos ou ainda que a reação de vulcanização com enxofre tenha finalizado durante o ensaio de envelhecimento (pós-cura).

Foi observado que nos seis compostos formulados e envelhecidos em OMI o comportamento das medidas de dureza foi igual, aumentando para primeiros 5 dias de envelhecimento e diminuindo após 7 e 14 dias de envelhecimento. Esse comportamento pode ser devido ao fato que primeiro o OMI permeia o elastômero, devido a sua afinidade com a fração apolar da NBR, iniciando processos de degradação com quebra de cadeia e formação de radicais livres, que podem reagir com oxigênio ou outro componente, ou ainda reagir entre si promovendo reticulações com enrijecimento do material. Também, é possível que a reação de vulcanização possa ter finalizado (pós cura) nos primeiros 5 dias de ensaio, o que acarretaria aumento nos valores de dureza nessa etapa do envelhecimento. Nos compostos T4.2 e T9 formulados com DOP o aumento das medidas de dureza foi ainda maior, e isto ocorreu, provavelmente, em função da permeação do OMI no composto e, por repulsão, resultar na expulsão do DOP com conseqüente enrijecimento maior das formulações T4.2 e T9.

As medições em 7 e 14 dias mostram valores de dureza menores que os observados em 5 dias de envelhecimento em OMI e já próximos aos valores do material sem envelhecimento. É possível que após a permeação do OMI nos primeiros dias, ocorra aumento nos teores de OMI presentes nos compostos tenha promovendo o afastamento entre os segmentos do elastômero, resultando no inchamento do mesmo e assim, redução dos valores de dureza, passando o OMI a funcionar como “plastificante” no material. Além disso, pode ter começado a ocorrer quebra mais intensa das ligações cruzadas e na cadeia principal do elastômero decorridos dos processos de degradação.

As amostras envelhecidas ENI, também, apresentam comportamento semelhante entre si. Os compostos T3.2, T6.2, T7 e T8 aumentam os valores de dureza medidos, porém com variação menor se comparados quando envelhecidos com OMI. O ENI possui afinidade química com a acrilonitrila presente no elastômero e no plastificante polimérico, além de possuir fração apolar também evidente, o que o deixa compatível com a fração apolar do elastômero. Dessa forma, é possível que algum teor de ENI pode ter permeado a amostra, devido a afinidade química com a acrilonitrila, resultando na formação de ligações cruzadas provenientes da formação dos radicais livres resultantes da degradação com consequente enrijecimento.

Os compostos T4.2 e T9, formulados com DOP, apresentaram aumento de dureza maior que os demais testados, em todas as fases do envelhecimento. Esse comportamento era esperado devido a afinidade entre o DOP e o ENI, o que resultou na migração do DOP para o óleo e, com os processos degradativos decorrentes da permeação do ENI no composto, o enrijecimento dos compostos T4.2 e T9 maior que nos compostos T3.2, T6.2 T7 e T9, formulados com o plastificante polimérico.

#### **4.2.3 Ensaio de tensão à ruptura**

As Figuras 29 a 34 apresentam os gráficos de tensão máxima e alongamento para os compostos T3.2, T4.2, T6.2, T7, T8 e T9 sem envelhecimento e após envelhecimento acelerado em estufa, a 100 °C por 5, 7 e 14 dias.

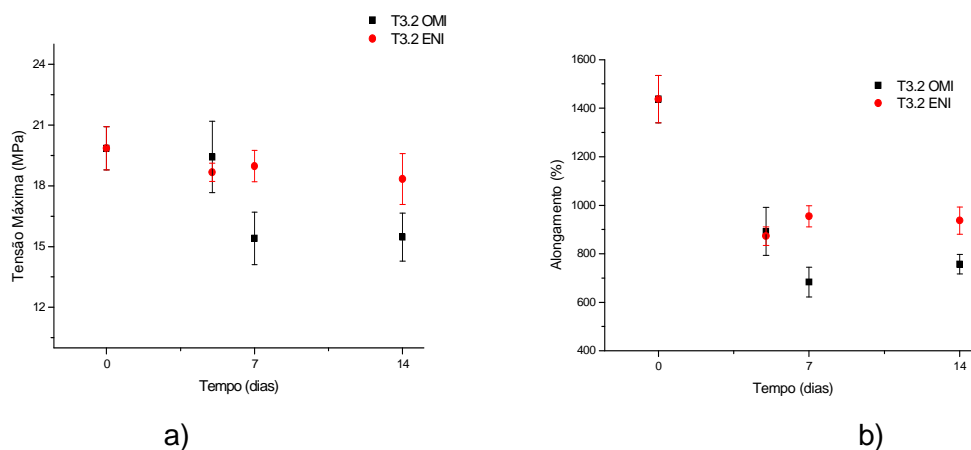


Figura 31 – Resultados do ensaio de tração à ruptura para T3.2: a) tensão máxima; b) alongamento.

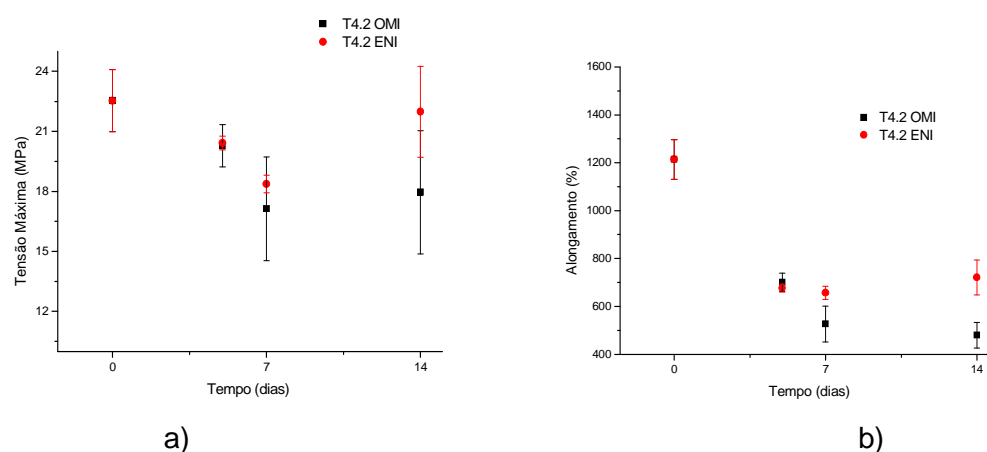


Figura 32 – Resultados do ensaio de tração à ruptura para T4.2: a) tensão máxima; b) alongamento.

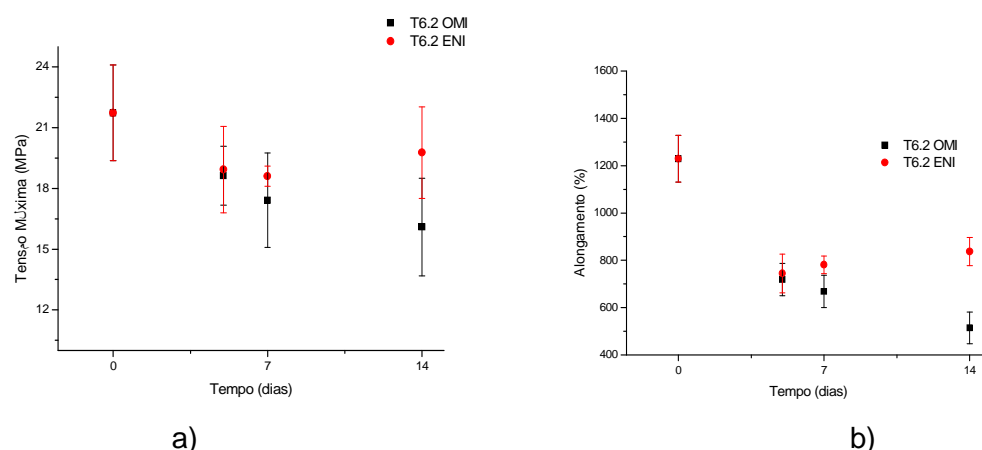
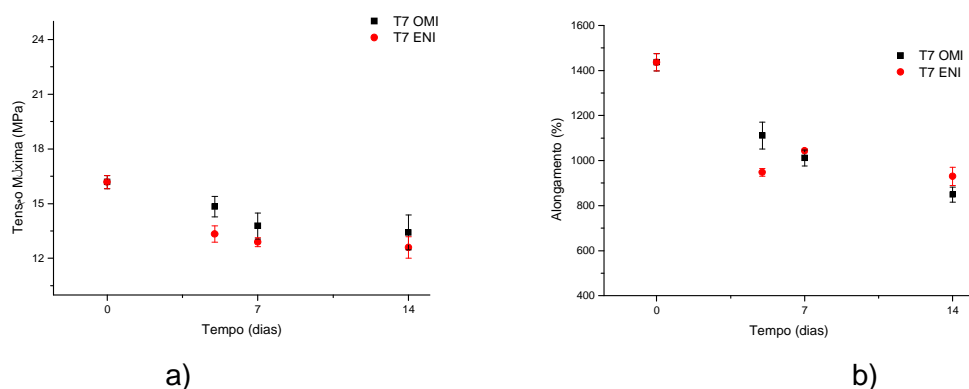
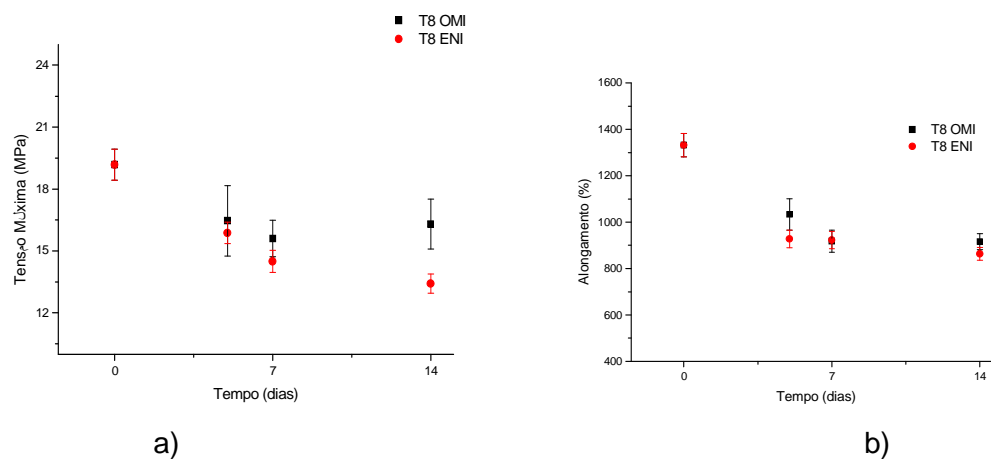


Figura 33 – Resultados do ensaio de tração à ruptura para T6.2: a) tensão máxima; b) alongamento.

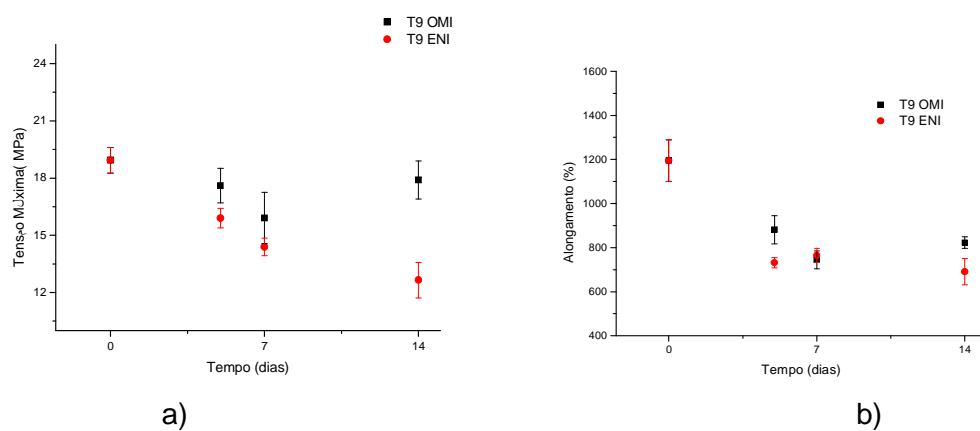




a) b)  
 Figura 34 – Resultados do ensaio de tração à ruptura para T7: a) tensão máxima; b) alongamento.



a) b)  
 Figura 35 – Resultados do ensaio de tração à ruptura para T8: a) tensão máxima; b) alongamento.



a) b)  
 Figura 36 – Resultados do ensaio de tração à ruptura para T9: a) tensão máxima; b) alongamento.

Os valores registrados no ensaio de tensão à ruptura nos compostos antes do envelhecimento apresentaram variação, principalmente nos valores de alongamento. O T3.2 e o T7, formulados com plastificante polimérico foram os que apresentaram menores valores de tensão máxima e maior alongamento. Esse comportamento sugere que o plastificante polimérico presente no composto deve ter entrecruzado com a NBR, amarrando-o à cadeia e não permitindo sua exsudação para o óleo, porém mantendo segmentos livres que facilitam o escoamento das cadeias, reduzindo a tensão máxima e aumentando o alongamento. Os testes T6.2 e T8 foram acrescidos de 0,4 PHR de enxofre e 0,8 PHR de peróxidos, respectivamente e, provavelmente, esse aumento de teor tenha aumentado o nível de entrecruzamento das cadeias do plastificante polimérico e da NBR, restringindo seu movimento, aumentando o valor de tensão máxima e, diminuindo o alongamento.

Os compostos T4 e T9, formulados com DOP apresentaram valores de tensão máxima e alongamento menores que T3.2 e T7 e similares a T6.2 e T8. O DOP possui grande afinidade com a acrilonitrila presente na molécula da NBR, ele interage com a fração polar do elastômero por ligações secundárias fortes, do tipo ligação hidrogênio. Estas ligações acabam por restringir o movimento das cadeias do elastômero, necessitando de maior força para promover o escoamento, aumentando assim os valores de tensão máxima e reduzindo o de alongamento, próximo ao efeito do aumento das ligações cruzadas nos compostos com o plastificante polimérico em T6.2 e T8.

Os compostos T3.2 e T6.2 apresentam alterações nos valores de tensão máxima e alongamento quando envelhecido em OMI e ENI. O envelhecimento em OMI diminui os valores de tensão máxima e alongamento. Em 5 dias de envelhecimento, o valor de tensão máxima é reduzido, provavelmente, em função da permeação do OMI na amostra, passando ele a atuar como um plastificante, favorecendo a movimentação dos segmentos e diminuindo a tensão máxima. A redução do valor da medida do alongamento para 5 dias sugere que processos de degradação já tenham iniciado, com consequente

quebra de ligações. Após 7 e 14 dias de envelhecimento os valores de tensão máxima e alongamento diminuíram e praticamente não se alteram de 7 para 14 dias. É provável que a permeação do OMI acentue os processos de degradação diminuindo tensão máxima e alongamento nos compostos T3.2 e T6.2.

O envelhecimento de T3.2 e T6.2 em ENI não alterou de forma significativa os valores de tensão máxima, porém diminui o alongamento. Esse comportamento sugere que a permeação do ENI nas amostras foi menor se comparado ao OMI e, portanto, não atuou como plastificante, mantendo a tensão máxima próxima à do material sem envelhecimento. Porém, mesmo com pouca permeação do ENI na amostra, alguns processos de degradação devem ter iniciado, com consequente quebra de cadeia e diminuição do alongamento.

Um comportamento muito semelhante ao T3.2 foi observado em T7, com diminuição suave do valor de tensão máxima e maiores no alongamento quando envelhecidos em OMI. Porém, ao contrário de T3.2, o valor de tensão máxima não diminuiu de forma significativa após 5 dias de envelhecimento. Esse comportamento é esperado para todos os compostos vulcanizados com peróxido que apresentam ligações cruzadas C-C, pois mais estáveis que as ligações C-S e, portanto, menos suscetíveis ao envelhecimento, e foi observado em T8, onde as diferenças em tensão máxima após 5, 7 e 14 dias são menores se comparados aos materiais vulcanizados com enxofre. O alongamento diminui em T7 e T8 de forma suave, o que também sugeriu que os materiais vulcanizados com peróxidos são menos afetados quando submetidos ao envelhecimento.

O envelhecimento de T7 e T8 em ENI, assim como em T3.2 e T6.2, não alterou de forma significativa a tensão máxima, mas reduziu o alongamento. Este fato sugere que a permeação do ENI na molécula seja menor, mas que algum processo de degradação foi iniciado.

Os compostos T4.2 e T9 apresentaram comportamento similar a T3.2 e T7 respectivamente quando envelhecidos em OMI, porém com valores mais elevados já no material original sem envelhecimento. No envelhecimento em ENI essa redução foi mais acentuada, o que era esperado devido à tendência do DOP migrar para o óleo.

#### 4.2.4 Análise termogravimétrica (TGA)

Os resultados da análise termogravimétrica foram obtidos pela variação da massa de amostra em função da temperatura e do tempo em propagação controlada da temperatura.

As Figuras 37 a 42 mostram os gráficos de termogravimetria para os compostos T3.2, T4.2, T6.2, T7, T8 e T9 após 7 dias de envelhecimento, à 100 °C.

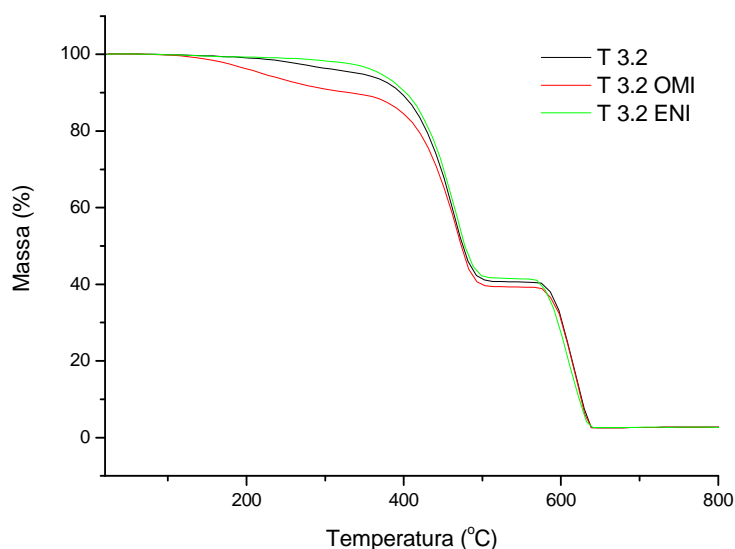


Figura 37 – Curvas termogravimétricas da amostra T3.2 antes e após 7 dias de envelhecimento OMI e ENI.

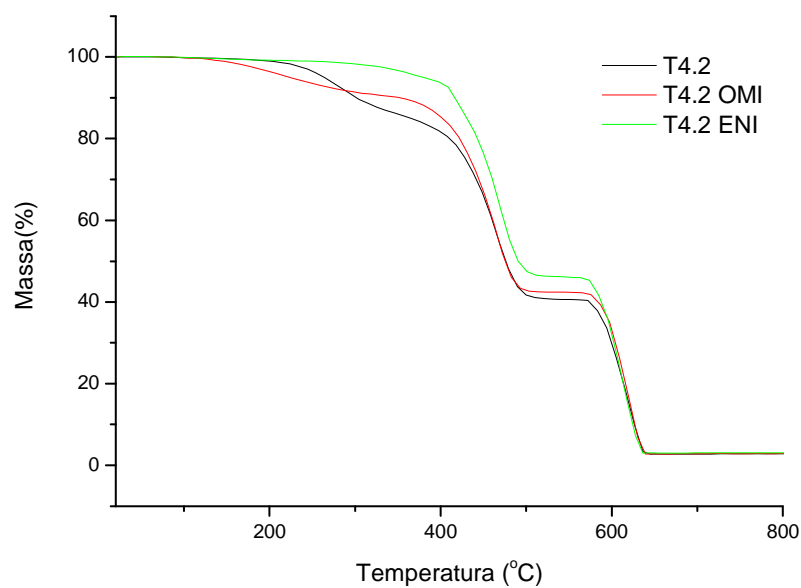


Figura 38 – Curvas termogravimétricas da amostra T4.2 antes e após 7 dias de envelhecimento OMI e ENI.

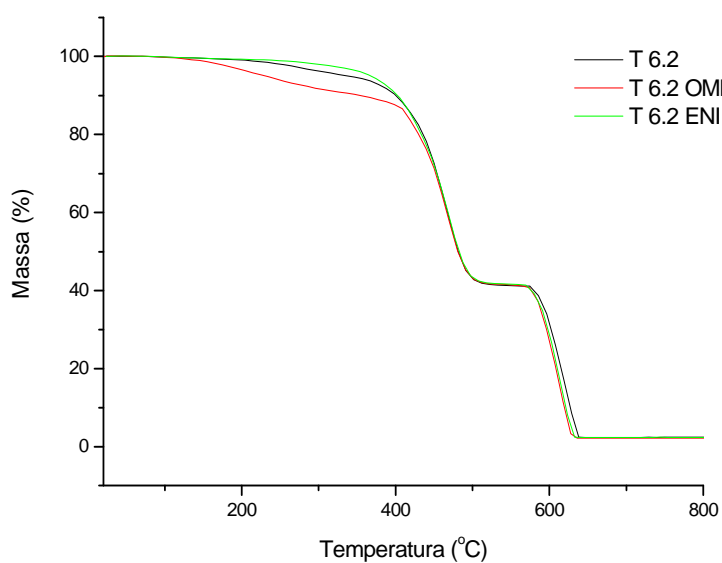


Figura 39 – Curvas termogravimétricas da amostra T6.2 antes e após 7 dias de envelhecimento OMI e ENI.

Para os compostos T3.2 e T6.2 sem envelhecimento observa-se pequena perda inicial de massa em temperatura de aproximadamente 240 °C, que deve se tratar de componentes da formulação de menor massa molecular

e não inorgânicos, como o ácido esteárico e a resina hidrocarbônica por exemplo, que tenham sido volatilizados nessa faixa de temperatura. Para essas formulações envelhecidas em OMI, observou-se perda de massa em temperaturas abaixo de 200 °C que pode ser atribuída, além da volatilização dos compostos de baixa massa molecular e não inorgânicos referentes a amostra original, à volatilização do OMI que tenha permeado entre cadeias do composto, corroborando com os resultados dos ensaios mecânicos. As curvas de perda de massa para essas formulações envelhecidas em ENI não apresentam perda na região que antecede a faixa de temperatura referente à decomposição do elastômero. Isto pode ser indício de que componentes de baixa massa molecular e não inorgânicos, como o ácido esteárico e a resina hidrocarbônica, por exemplo, tenham sido extraídos para o ENI durante o envelhecimento.

Na análise termogravimétrica da amostra T4.2, antes do envelhecimento, observou-se maior perda de massa entre 230 °C e 380 °C, que pode ser atribuída a volatilização do plastificante DOP e outros componentes voláteis nessa faixa de temperatura. A curva para o material envelhecido em OMI sugere que ao mesmo tempo em que parte do DOP foi expulso da formulação, parte do OMI permeou a amostra, isso porque a perda de massa começa em temperatura mais baixa e a fração acima de 230 °C é menor que no polímero sem envelhecimento. Para o material envelhecido em ENI observou-se a perda de massa na faixa esperada para o elastômero, o que pode indicar também que o DOP e componentes de baixa massa molecular e não inorgânicos tenham sido extraídos pelo ENI durante o ensaio de envelhecimento.

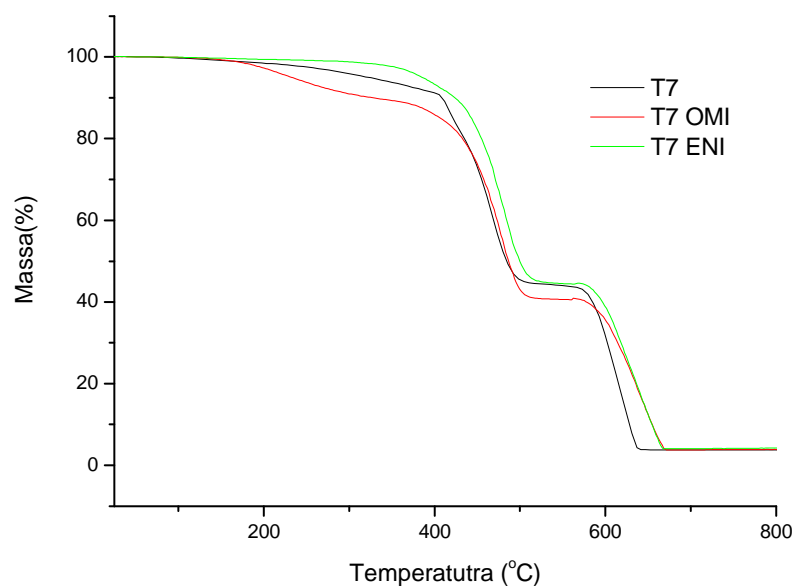


Figura 40 – Curvas termogravimétricas da amostra T7 antes e após 7 dias de envelhecimento OMI e ENI.

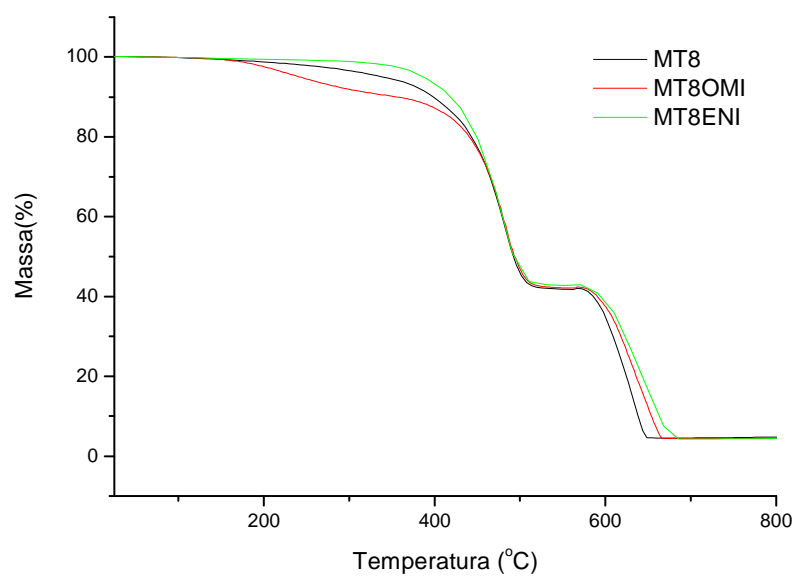


Figura 41 – Curvas termogravimétricas da amostra T8 antes e após 7 dias de envelhecimento OMI e ENI.

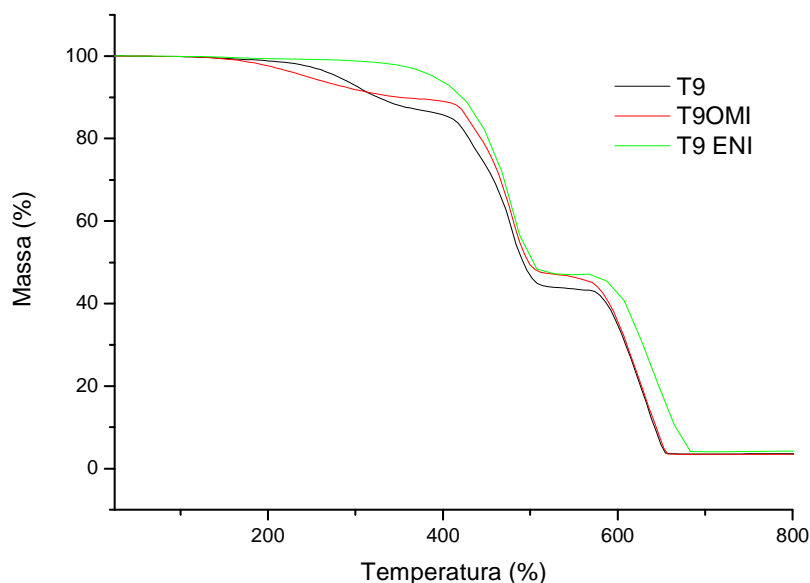


Figura 42 - Curvas termogravimétricas da amostra T9 antes e após 7 dias de envelhecimento OMI e ENI.

Assim como para os compostos T3.2 e T6.2, em T7 e T8 percebeu-se que no material envelhecido em OMI a perda de massa teve início em temperaturas mais baixas, se comparado ao composto sem envelhecimento e ao envelhecido em ENI. Para o composto sem envelhecimento observou-se perda inicial de massa em temperatura de aproximadamente 230°C e deve tratar-se de algum componente com baixa massa molecular e não inorgânico como o ácido esteárico e a resina hidrocarbônica, por exemplo. Foi possível observar o mesmo comportamento que em T3.2 e em T6.2 onde o OMI parece ter permeado a amostra durante o envelhecimento e o ENI parece ter extraído algum dos componente de baixa massa molecular e não inorgânico.

Os compostos T7 e T8, assim como T3.2 e T6.2 são formulados com plastificante polimérico, que é um elastômero e portanto as variações de massa iniciais que antecedem a perda de massa relacionada à NBR não devem ser atribuídas a extração do plastificante pelo ENI. O inverso é esperado em T4.2 E T9, formulados com DOP.



Assim como na amostra T4.2, observou-se em T9 antes do envelhecimento maior perda de massa entre 230 °C e 380 °C, que pode ser atribuída à volatilização do plastificante DOP e outros componentes voláteis nessa faixa de temperatura. A curva para o material envelhecido em OMI sugere que ao mesmo tempo em que parte do DOP foi expulso da formulação, parte do OMI permeou a amostra, isso porque a perda de massa começa em temperatura mais baixa e a fração acima de 230 °C é menor que no polímero sem envelhecimento. Para o material envelhecido em ENI observa-se a perda de massa na faixa esperada para o elastômero, o que sugere que o DOP e alguns componentes de baixa massa molecular e não inorgânicos tenham sido extraídos pelo ENI durante o ensaio de envelhecimento.

#### **4.2.5 Análise termo dinâmico mecânica (DMTA)**

O ensaio de DMTA foi realizado em módulo de penetração e os resultados expressos em módulo de amortecimento mecânico, a  $\tan \delta$ , em função da temperatura.

Nas Figuras 43 a Figura 48 estão apresentados as curvas de  $\tan \delta$  obtidas pela análise termo dinâmico mecânica para os compostos T3.2, T4.2, T6.2, T7, T8 e T9 após 7 dias de envelhecimento, à 100°C.

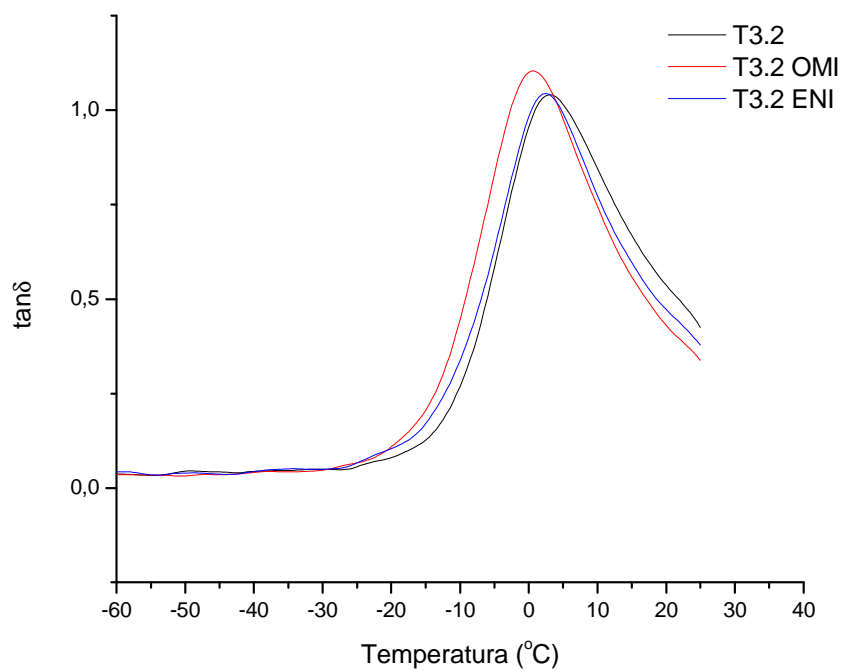


Figura 43 – Curvas de  $\tan \delta$  obtidas no ensaio de DMTA da amostra T3.2 antes e após 7 dias de envelhecimento em OMI e ENI.

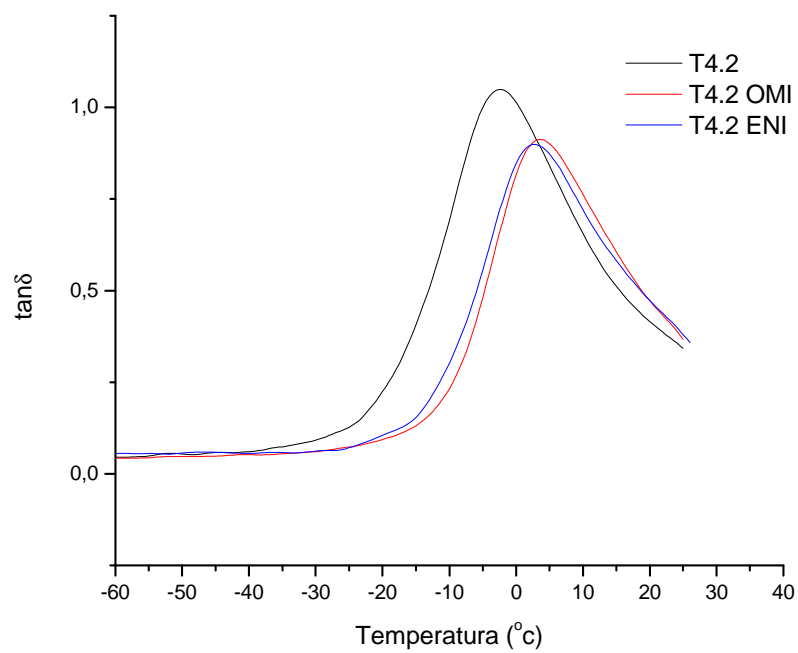


Figura 44 – Curvas de  $\tan \delta$  obtidas no ensaio de DMTA da amostra T4.2 antes e após 7 dias de envelhecimento em OMI e ENI.

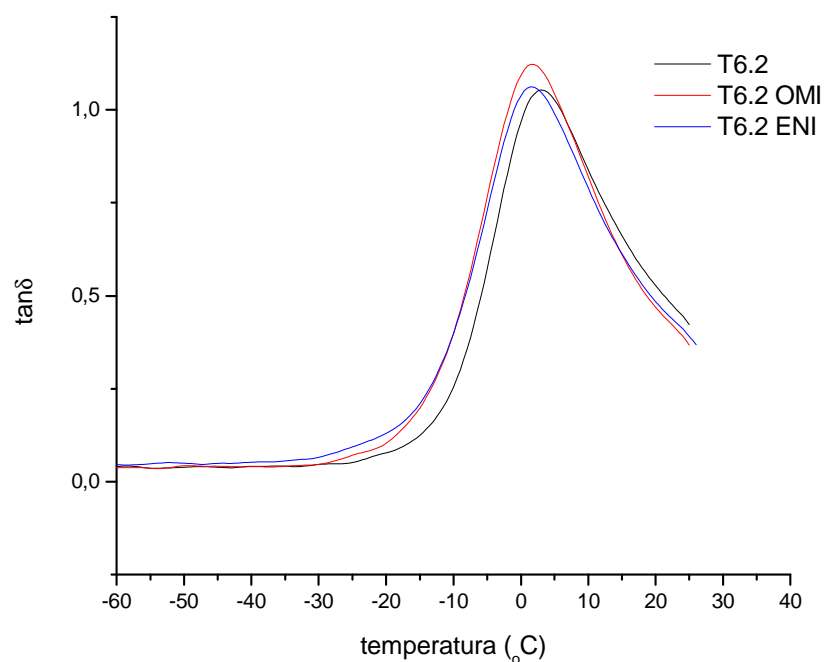


Figura 45 – Curvas de  $\tan \delta$  obtidas no ensaio de DMTA da amostra T6.2 antes e após 7 dias de envelhecimento em OMI e ENI.

As curva de  $\tan \delta$  da amostra T3.2 mostram que a transição vítrea do material quando envelhecido em OMI foi deslocada para temperaturas mais baixas quando comparadas ao composto sem envelhecimento. Isso pode ser atribuído à permeação do OMI na amostra, passando a atuar como plastificante, deslocando desta forma a transição vítrea. O material envelhecido em ENI alterou de forma suave as características de transição vítrea e  $\tan \delta$ , sugerindo que o ENI não permeou em quantidade suficiente para afetar a mobilidade dos segmentos de cadeia do elastômero e assim afetar o módulo viscoso do mesmo.

Para o composto T4.2 a variação na temperatura de transição vítrea dos compostos envelhecidos em OMI e ENI se mostraram próximos e deslocados para temperaturas mais elevadas. Isso pode ser atribuído à saída do DOP da amostra durante o envelhecimento. Nesse caso, era esperado que para o material envelhecido em OMI a temperatura fosse deslocada para

temperaturas menores do que quando envelhecidas em ENI, devido a permeação do mesmo na amostra e do OMI atuar como plastificante. No entanto, provavelmente, a quantidade de óleo que permeou não foi suficiente para alterar a temperatura de transição vítrea do material, e como a eficiência do óleo como plastificante é menor que o do DOP, ocorreu o deslocamento da transição vítrea para temperatura mais alta. A intensidade de  $\tan \delta$  do material diminuiu em ambos os casos, sugerindo processos de degradação e formação de ligações cruzadas, aumentando assim o módulo elástico do material envelhecido em OMI e ENI.

O composto T6.2 foi o que apresentou as menores variações de temperatura de transição vítrea e  $\tan \delta$ , entre os compostos testados. Houve pequena diminuição na temperatura de transição vítrea, tanto para a amostra envelhecida em OMI quanto em ENI, sendo em OMI a redução da temperatura de transição vítrea mais pronunciada. Esse comportamento do material envelhecido em OMI era esperado onde o OMI atua como plastificante, e foi observada a permeação do mesmo pelo ensaio de TGA. A intensidade de  $\tan \delta$  da amostra teve pequena elevação. O material envelhecido em ENI alterou de forma suave as características de transição vítrea e  $\tan \delta$ , sugerindo que o ENI não permeou em quantidade suficiente para afetar a mobilidade dos segmentos de cadeia do elastômero e afetar o módulo viscoso do mesmo. O aumento do teor de enxofre em T6.2 parece ter afetado as características de transição vítrea e  $\tan \delta$  do composto comparado a T3.2, suavizando as variações.

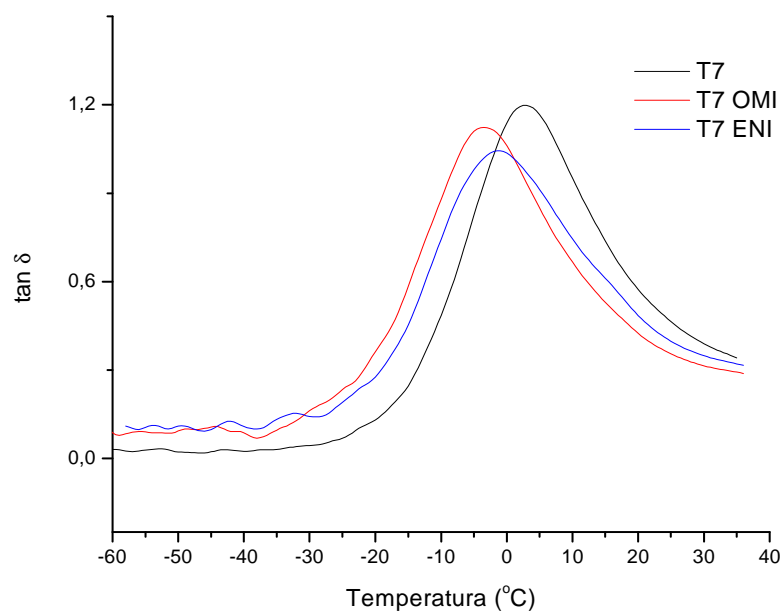


Figura 46– Curvas de  $\tan \delta$  obtidas no ensaio de DMTA da amostra T 7 antes e após 7 dias de envelhecimento em OMI e ENI.

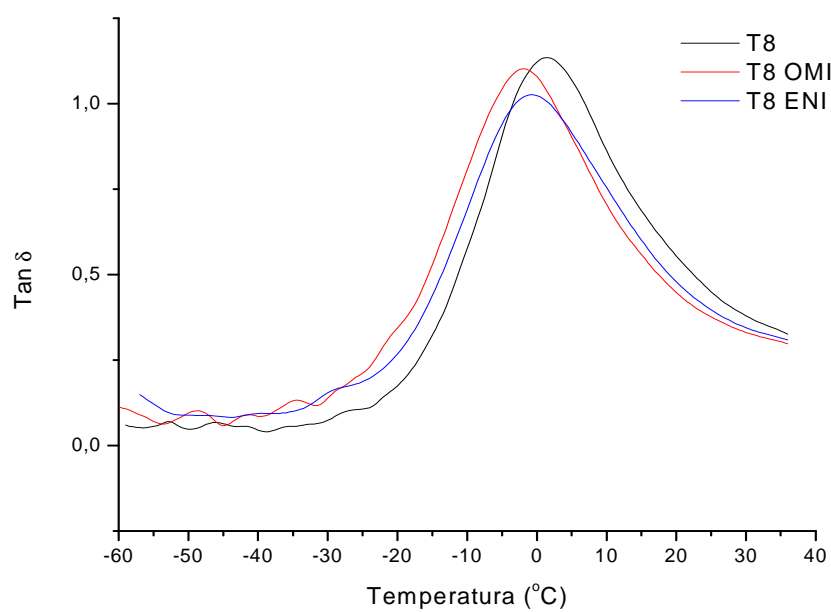


Figura 47 – Curvas de  $\tan \delta$  obtidas no ensaio de DMTA da amostra T8 antes e após 7 dias de envelhecimento em OMI e ENI.

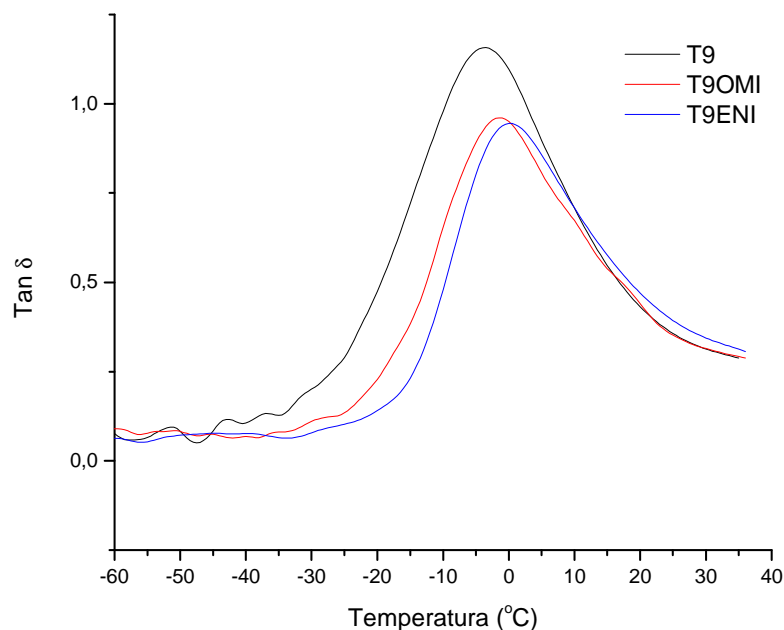


Figura 48 – Curvas de  $\tan \delta$  obtidas no ensaio de DMTA da amostra T9 antes e após 7 dias de envelhecimento em OMI e ENI.

Assim como verificado nos compostos T3.2 e T6.2, onde o incremento de enxofre nas formulações parece ter alterado as componentes da curva, o incremento de peróxido no composto T8 comparado a T7, suavizou os efeitos sobre temperatura de transição vítrea e  $\tan \delta$  no composto T8 envelhecido em OMI e ENI. Em T7 o deslocamento da temperatura de transição vítrea para temperaturas mais baixas nas amostras envelhecidas em OMI e ENI pode ser atribuído à permeação de ENI e OMI na amostra, atuando como plastificante. Porém, este efeito é menor em T8 se comparado a T7, o que sugere que o incremento no teor de peróxido tenha promovido aumento das ligações cruzadas e maior empacotamento das cadeias do elastômero, possivelmente melhorando as propriedades de barreira a líquidos. Comparando T3.2 e T6.2 com T7 e T8, o comportamento térmico mecânico deveria ser semelhante, pois possuem os mesmos teores e tipos de NBR e plastificante polimérico. Entretanto, T7 e T8 foram mais fortemente afetados, o que pode ser indício de teor de peróxido deficiente, se comparado ao teor de enxofre e assim,

apresentar menor grau de ligações cruzadas e ser mais permeável ao OMI e ENI que T3.2 e T6.2.

No composto T9, assim como em T4.2, a variação na temperatura de transição vítrea dos compostos envelhecidos em OMI e ENI se mostram parecidos e deslocados para temperaturas mais elevadas. Isto pode ser atribuído à saída do DOP da amostra durante o envelhecimento. Neste caso era esperado que para o material envelhecido em OMI a temperatura fosse deslocada para temperaturas menores do que quando envelhecidas em ENI, devido à permeação do mesmo na amostra, e de o OMI atuar como plastificante. No entanto, provavelmente, a quantidade de óleo que permeou não foi suficiente para alterar a temperatura de transição vítrea do material, e como a eficiência do óleo como plastificante é menor que o do DOP, ocorrendo o enrijecimento e o deslocamento da transição vítrea para temperatura mais alta, como observado em T4.2. A  $\tan \delta$  do material diminuiu em ambos os casos, sugerindo processos de degradação e formação de ligações cruzadas, aumentando assim o módulo elástico do material envelhecido em OMI e ENI.

#### 4.2.6 Resultado do ensaio de compatibilidade

O ensaio de compatibilidade foi realizado conforme norma ASTM D14274 [1] e apresentou os resultados descritos nas Tabelas 11 e 12.

Tabela 11 - Resultados dos ensaios de compatibilidade em OMI.

Ensaio	Unidade	Referência	T3.2 + OMI	T4.2 + OMI	T6.2 + OMI	T7 + OMI	T8 + OMI	T9 + OMI
Índice de Neutralização	mg KOH/g de óleo	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Cor	-----	0	0	0	0	0	0	0
Densidade	g/mL	0,8876	0,8876	0,8876	0,8876	0,8876	0,8876	0,8876
Fator de Perdas Dielétricas	%	0,03	0,15	0,1	0,16	0,1	0,09	0,15
Tensão Interfacial	dina/cm	49,8	32,8	41,4	31,9	31,8	31,6	39,1

Tabela 12 - Resultados dos ensaios de compatibilidade em ENI

Ensaio	Unidade	Referência	T3.2 + ENI	T4.2 + ENI	T6.2 + ENI	T7 + ENI	T8 + ENI	T9 + ENI
Índice de Neutralização	mg KOH/g de óleo	0,03	0,04	0,04	0,05	0,09	0,08	0,04
Cor	-----	0	1,5	1	1,5	1,5	1,5	0,5
Densidade	g/mL	<b>0,9202</b>	<b>0,9202</b>	<b>0,9202</b>	<b>0,9202</b>	<b>0,9202</b>	<b>0,9202</b>	<b>0,9202</b>
Fator de Perdas Dielétricas	%	2	26,6	22,4	15,4	7,9	7,4	13,4
Viscosidade	CST	36,84	36,69	36,96	36,68	36,54	36,84	36,86

Os resultados do ensaio de compatibilidade em OMI e ENI não atenderam por completo as especificações previstas na norma ABNT NBR 14274 [1] para os compostos T3.2, T4.2, T6.2, T7, T8 e T9.

Todas as amostras submetidas ao ensaio de compatibilidade em OMI ficaram conformes para os ensaios de verificação da cor, determinação da densidade e no ensaio de índice de neutralização.

Para o ensaio do fator de perdas dielétricas nenhum dos compostos testados atendeu o especificado na norma. O melhor resultado foi em T8 que foi formulado com plastificante polimérico e maior concentração do agente reticulante peróxido, que podem ter minimizado a extração de compostos polares presentes na formulação devido à maior reticulação tanto do elastômero como do plastificante polimérico. Nos ensaios termogravimétricos fica evidenciada a migração do plastificante DOP para o óleo.

No ensaio de tensão interfacial, também, nenhum dos compostos atendeu a especificação em norma que prevê a diminuição de no máximo 5 dina/cm em relação a referência. Em T4 tem-se a menor redução da tensão interfacial. Este resultado não era esperado, pois ele é formulado com DOP e a diminuição destes valores está associado a polaridade no OMI, esperaria que ele apresentasse o pior resultado, assim como T9, também formulado com DOP.

Todas as amostras submetidas ao ensaio de compatibilidade em ENI ficaram conformes em densidade e viscosidade cinemática. No ensaio de



índice de neutralização as amostras de T7 e T8 não atenderam a especificação que prevê o aumento máximo de 0,02 mg de KOH/g de óleo. Isto sugere que, possivelmente, algum componente ácido esteja sendo extraído das formulações elastoméricas e/ou os compostos extraídos estejam favorecendo a degradação do óleo. Os demais compostos apresentaram valores adequados a especificação.

Na determinação da cor somente T9 atendeu às especificações previstas em norma, no limite máximo de aumento de 0,5 na escala de cor. É possível que o aumento na cor sugira alguns processos de degradação no ENI com formação de grupos cromóforos.

No ensaio do fator de perdas dielétricas novamente nenhum dos resultados atendeu o especificado na norma. Os resultados, de uma maneira geral, ficaram muito acima da especificação que prevê aumento de no máximo 0,005% em relação a referência. Porém, os compostos T7, T8 e T9 mostraram-se bastante reduzido se comparados aos valores dos ensaios de compatibilidade obtidos na primeira parte do trabalho. Estes compostos foram vulcanizados com peróxido e de alguma forma restringiu a presença de partículas polares ou metálicas no ENI.

Os resultados mais próximos às especificações previstas em norma foram T4.2 e T8 para OMI e T7 e T8 para o ENI considerando em ambos os melhores resultados principalmente para o fator de perdas dielétricas.

## 5 CONCLUSÃO

Na primeira fase do trabalho foram desenvolvidas formulações com os dois tipos de borracha nitrílica, com DOP e o plastificante polimérico e vulcanizadas com enxofre e aceleradores:

Os resultados de compatibilidade em OMI e ENI foram piores para as formulações desenvolvidas com menor teor de acrilonitrila.

O teor mais elevado de acrilonitrila retarda os tempos de vulcanização determinados no ensaio de reometria e diminui a rigidez da amostra não vulcanizada, melhorando propriedades de fluência nos compostos.

O tipo de plastificante não apresentou interferência significativa no módulo de cisalhamento obtido no ensaio de reometria e na medida da dureza shore A para os compostos formulados.

As composições com NBR com 28% de acrilonitrila e formuladas com plastificante polimérico praticamente não apresentaram variação na medida da dureza depois do ensaio de envelhecimento em ENI.

Todas as amostras envelhecidas em ENI apresentaram incremento na medida da dureza após 7 dias de envelhecimento. As composições formuladas com DOP foram as que apresentaram maior aumento na medida de dureza quando comparado a amostra original sem envelhecimento.

Na segunda fase do trabalho foram desenvolvidas formulações com a borracha nitrílica com maior teor de grupos nitrila, com DOP e o plastificante polimérico, e foram vulcanizadas com enxofre e aceleradores e com peróxido de dicumila 40%:

O tempo de vulcanização dos compostos formulados com peróxido aumentaram de forma significativa se comparados com os compostos vulcanizados com enxofre. Também, a medida do ML e do MH são afetados pela vulcanização peroxídica sendo que, enquanto a rigidez do material antes

de vulcanização (ML) aumenta o módulo de cisalhamento do material vulcanizado (MH) diminui. Os compostos vulcanizados com enxofre apresentaram dureza mais elevada do que as amostras vulcanizadas com peróxido.

As amostras vulcanizadas com peróxido apresentaram menor incremento nos valores de dureza após o envelhecimento em OMI e ENI se comparadas às medidas de dureza nos compostos vulcanizados com enxofre, salvo composição formulada com DOP.

Com o incremento dos teores de enxofre e peróxido nas formulações ocorreu aumento na tensão máxima e diminuição do alongamento nas amostras sem envelhecimento, devido a maior reticulação das cadeias poliméricas.

Os compostos vulcanizados com peróxido apresentam variações menores na tensão máxima e alongamento após o envelhecimento se comparados com o material vulcanizado com enxofre.

Os compostos formulados com plastificante DOP apresentaram variação significativa de perda de massa em TGA indicando sua migração parcial ou quase total da composição.

O ENI extraiu de forma mais intensa o DOP das amostras durante ensaio de compatibilidade.

Alguns compostos de baixa massa molecular e não inorgânicos são extraídos do elastômero quando envelhecidos em ENI e OMI.

O incremento dos teores de enxofre e peróxido suavizaram as variações na temperatura de transição vítrea e intensidade de  $\tan \delta$  nas amostras após o envelhecimento em OMI e ENI.

As formulações testadas na segunda fase do trabalho também não atenderam de forma satisfatórias todas as especificações para o ensaio de

compatibilidade em ENI e OMI, sendo necessário novos estudos de formulações que atendam as especificações da norma ABNT NBR 14274 [1].

## 6 TRABALHOS FUTUROS

1. Aumentar os teores de peróxido de dicumila e avaliar as características reométricas, de compatibilidade em ENI e OMI e propriedades mecânicas e dinâmico mecânicas após envelhecimento.
2. Avaliar o desempenho de formulações desenvolvidas com borracha nitrílicas com maior teor de acrilonitrila nos ensaios de compatibilidade com OMI e ENI e propriedades mecânicas e dinâmico mecânicas após envelhecimento.
3. Pesquisar plastificantes alternativos em substituição do dioctilftalato (DOP) e testar em composições com NBR submetendo aos ensaios de envelhecimento em OMI e ENI.
4. Desenvolver formulações usando outros tipos de borracha nitrílica e submeter ao envelhecimento e ensaio de compatibilidade com OMI e ENI.
5. Desenvolver formulações que atendam as especificações de compatibilidade diferentes para OMI e ENI.
6. Formular composições usando outras cargas que melhorem as propriedades de barreira dos compostos.
7. Avaliar e confirmar a migração do DOP e outros componentes da formulação para o OMI e o ENI.
8. Discutir o efeito térmico no preparo das composições elastomérica sob as propriedades mecânicas, térmicas e dinâmico mecânicas do material vulcanizado.

## 7 REFERÊNCIAS

- [1] ABNT NBR 14274. **Óleo mineral isolante – determinação da compatibilidade de materiais empregados em equipamentos elétricos.** Brasil. ABNT, 2013.
- [2] JR CANEVAROLO, S.V; **Ciência dos polímeros.** 1ª ed. São Carlos, Art liber editora, p 20, 2001.
- [3] STAHL, W. M; **Choosing the right elastomer for the right application.** Elsevier Ltda. World Pumps, 2006.
- [4] <http://www.rubberpedia.com/borrachas/borracha-nitrilica.php>
- [5] HOFMANN W., **Rubber Technology Handbook**, Hanser, New York, 1989.
- [6] SPALLETTA, A. R. C.; SPALLETA, A. C.; **Borracha atual.** Campinas, ano 10, n. 59, p. 36-37, jul/ago. 2005.
- [7] LOVISON, V. M. H.; BRITO, K, J, S.; PACHECO, G, S. **Tecnologia de transformação dos elastômeros.** 2. ed. São Leopoldo: Centro Tecnológico de Polímeros SENAI, 2003.
- [8] GUERRA, B. B; FURTADO C. R. G; COUTINHO F. M. B; **Avaliação Reológica de Elastômeros e suas composições.** Rio de Janeiro, vol. 12, nº4, p.289-290, set/2004.
- [9] CHOUDHURY, A; BROWMICK, A. K; SODDEMANN, M; **Polymer degradation and stability.** Indian Institute of Technology, Patna, India, 2010.
- [10] F.N. LINHARES, H.L. CORRÊA, C.R.G. FURTADO, A.F. MARTINS. **Estudo da compatibilidade de composições de borracha nitrílica com biodiesel de óleo de mamona.** XI Encontro da SBQ – Rio de Janeiro. Universidade Federal Fluminense, (2007).
- [11] MEYER, A. L; SOUZA, G. P; OLIVEIRA, S. M; et al. **Avaliação das propriedades termo-mecânicas de borracha nitrílica após ensaio de compatibilidade de acordo com ASTM D 3455.** Polímeros ciência e tecnologia, vol. 16, nº 3, 2006.
- [12] GARBIM, V.J. **Apostila Elastotec NBR- características, compostos e aplicações.** Copolímeros butadieno acrilonitrila.

- [13] OLIVEIRA, I. T. D.; PACHECO, E. B. A. V.; VISCONTE, L. L.Y.; et al. **Efeito de um novo acelerador de vulcanização nas propriedades reométricas de composições de borracha nitrílica com diferentes teores de NA.** Polímeros, vol 20, nº5, 2010.
- [14] NAVARRO, R. F. **Fundamentos de reologia de polímeros.** 1. ed. Caxias do Sul: EDUCS, 1997.
- [15] GRISON, E. C; BECKER, E. J; SARTORI, A. F; **Borracha e seus aditivos.** 1ª ed. Porto Alegre, p 31-32, 2010.
- [16] V. JOVANOVIĆ, J. BUDINSKI-SIMENDIĆ, S. SAMARDZIJA-JOVANOVIĆ, G. MARKOVIĆ, M. MARINOVIĆ-CINCOVIĆ. **The influence of carbon black on curing kinetics and thermal aging of acrylonitrile–butadiene rubber.** Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly, v.15, n.4, p.283-289, (2009).
- [16] BLOW, C. M; **Rubber technology and manufacture.** 2 ed. Loughborough, p 12-13,1982.
- [17] MILLES, D. C.; BRISTON, J. H.; **Tecnologia dos polímeros.** 1. ed. São Paulo: Polígono S. A., 1975.
- [18] CHEREMISINOFF, N. P.; **Elastomer technology handbook.** Boca Raton: CFC Press, 1993.
- [19] <http://www.idesapetroquimica.com/es/content/dioctil-ftalato>
- [20] WHITE, J. L.; Rubber processing: technology, materials and principles. Munich: Hanser, 1995.
- [21] ZEON. **Nirpol 1312 and Nirpol 1312 LV liquid nitrile rubber.**Artigo técnico do fabricante, suplemento 26.Rolling Meadows: Illinois.
- [22] BLOW, C. M; **Rubber technology and manufacture.** 2 ed. Loughborough, p 12-13,1982.
- [23] FRANK, R.; **Reticulação de elastômeros via peróxidos de última geração.** Curso de tecnologia dos elastômeros, CETEPO-RS. São Leopoldo-RS, 2010.
- [24] D'ANGELO, A.; **Peróxidos resistentes ao oxigênio para vulcanização contínua em túnel de ar quente.** Matéria Técnica. Revista borracha atual.

- [25] MANO, E. B., MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2ª ed., Rio de Janeiro, Editora Edgard Blucher, 1998.
- [26] SENAI; **Elementos de vedação**. Curso técnico de eletromecânica. São José dos Campos, SP 2010.
- [27] FREITAS, Daniele. **Will storing my gasket and sheet for too long degrade performance?** FSA fluid sealing sense. Birmingham, AL. 2012.
- [28] AGHNIM, D.; BURGESS, D.; **Gaskets for rigorous applications**. FSA fluid sealing sense. Birmingham, AL. 2013.
- [29] MISKELL, C.; **Legacy Gaskets**. FSA fluid sealing sense. Birmingham, AL. 2005.
- [30] LIPSHTAIN, R. A.; SHAKHNOVICH, M. I. **Transformer oil**. 2. Ed. Jerusalem, Israel, p 275, 1970.
- [31] WILSON, A. C. M. **Insulating liquids: their uses manufacture and properties**. London: Peter Peregrinus Ltda, p 221, 1980.
- [32] F. M. CLARK, **Insulating Materials for Design and Engineering Practice**, John Wiley and Sons, 1962, pp. 131-209.
- [33] NYNÄS NAPHTHENICS AB. **Transformer oil handbook**. 1 ed., Sweden: Linderöths in Vingåker, p 223, 2004.
- [34] TULIO, L. **Estudo do envelhecimento acelerado de óleo vegetal isolante estudo em escala laboratorial**. PRODETEC, p. 123, 2008.
- [35] MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais**. São Paulo, Varela Editora e Livraria Ltda, p 150, 1998.
- [36] L. TULIO, **Estudo do Envelhecimento Acelerado de Óleo Vegetal Isolante em Escala Laboratorial**, Curitiba: UFPR, 2008.
- [37] McSHANE, C. P., MARTINS, M. N. **Desenvolvimento e aplicação de fluido dielétrico de base vegetal para transformadores de distribuição e potência**. IV Conferência Doble no Brasil. Belo Horizonte, agosto 2003.
- [38] W. TRAKARNPRUK, S. PORNTANGJITLIKIT. **Palm oil biodiesel synthesized with potassium loaded calcined hydrotalcite and effect of biodiesel blend on elastomer properties**. Renewable Energy, v.33, p.1558-1563, 2008.



- [39] A.L. MEYER, G.P. DE SOUZA, S.M. DE OLIVEIRA, F. TOMCZAK, C. WASILKOSKI, C.E.S. PINTO. **Avaliação das propriedades termo-mecânicas de borracha nitrílica após ensaio de compatibilidade de acordo com ASTM D3455**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v.16, n.3, p.230-234, 2006.
- [40] A.S.M.A. HASEEB, H.H. MASJUKI, C.T. SIANG, M.A. FAZAL. **Compatibility of elastomers im palm biodiesel**. Renewable Energy, v. 35, p.2356-2361, 2010.
- [41] E. CORPORAN, T. EDWARDS, L. SHAFER, M.J. DEWITT, C. KLINGSHIRN, S. ZABARNICK, Z. WEST, R. STRIEBICH, J. GRAHAM, J. KLEIN. **Chemical, thermal stability, seal swell, and emissions studies of alternative jet fuels**. Energy & Fuels, v.25, p.955-966, 2011.
- [42] A. CHOUDHURY, A.K. BHOWMICK, M. SODDEMAN. **Effect of organo-modified clay on accelerated aging resistance of hydrogenated nitrile rubber nanocomposites and their life time prediction**. Polymer Degradation and Stability, v. 95, n. 12, p.2555-2562, 2010.
- [43] A. MOSTAFA, A. ABOUEL-KASEM, M.R. BAYOUMI, M.G. EL-SEBAIE. **Effect of carbon black loading on the swelling and compression set behavior of SBR and NBR rubber compounds**. Materials and Design, v.30, p.1561-1568, 2009.
- [44] R. RAJASEKAR, K. PAL, G. HEINRICH, A. DAS, C.K. DAS. **Development of nitrile butadiene rubber-nanoclay composites with epoxidized natural rubber as compatibilizer**. Technical Report. Materials and Design, v. 30, p.3839-3845, 2009.
- [45] WANG, L. L.; ZHANG, L.Q; TIAN, M. **Mechanical and tribological properties of acrylonitrile-butadiene rubber filled with graphite and carbon black**. Materials and design, v. 39, p. 450-457. 2012.
- [46] V. JOVANOVIĆ, J. BUDINSKI-SIMENDIĆ, S. SAMARDZIJA-JOVANOVIĆ, G. MARKOVIĆ, M. MARINOVIĆ-CINCOVIĆ. **The influence of carbon black on curing kinetics and thermal aging of acrylonitrile-butadiene rubber**. Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly, v.15, n.4, p.283-289, 2009.

- [47] KHALED, E. N., **Effect of different curim systems on the mechanicals and physico-chemical properties of acrylonitrile butadiene rubber vulcanizates**. Materials and design, v. 32, p. 3361 – 3369 2011.
- [48] LIKOZAR, B., KRAJNC, M., **Kinetic modelling of the peroxide cross-linking of polymers: From a theoretical model framework to its application for a complex polymer system**. Chemical engineering and processing: process intensification, v. 50, p. 200-210 2011.
- [49] G. JANOWSKA, P. RYBINSKI, R. JANTAS. **Effect of the modification of silica on thermal properties and flammability of cross-linked butadiene-acrylonitrile rubbers**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v.87, n.2, p.511-517, 2007.
- [50] M.A. KADER, A.K. BHOWMICK. **Thermal ageing, degradation and swelling of acrylate rubber, fluororubber and their blends containing polyfunctional acrylates**. Polymer Degradation and Stability, v.79, p.283-295, 2003.
- [51] NORIMAN, N. Z., ISMALIL, H., RASHID, A. A.; **Characterization of styrene butadiene fubber/ recycled acrylonitrile-butadiene rubber (SBR/ NBRr) blends: The effects of epoxided natural rubber (ENR-50) as a compatibilizar**. Polymer testing, v. 29, p. 200 – 208, 2010.
- [52] RAHIMAN, K. H., UNNIKRISHNAN, G., RADHAKRISHNAN, C. K.; **Cure characteristics and mechanical properties of styrene-butadiene rubber/ acrylonitrile butadiene rubber**, Science direct, 2004.
- [53] WANG, Y; LIU, L; LUO, Y.; D. JIA. **Aging behavior and thermal degradation of fluoroelastomer reactive blends with poly-phenol hydroxy EPDM**. Polymer Degradation and Stability, v.94, p.443-449, 2009.
- [54] **Desenvolvimento de Metodologias para a Integração do Diagnóstico de Defeitos de Transformadores de Potencia**. ANEEL/ Eletronorte/ CEPEL. 2001/2003.
- [55] **Sistema para Monitoramento e Diagnóstico de Transformadores de Redes de Transmissão e Subtransmissão e Desenvolvimento de Método para Avaliação da Vida Útil Residual de Transformadores e Potência**. ANEEL/CEEE/ PUC RS, 2003/2005.

- [56] **Avaliação de falhas e defeitos ocorridos em transformadores de potência do sistema elétrico da CELG e implementação de técnica de manutenção preditiva (ensaios de detecção de descargas parciais por emissão acústica e cromatografia em amostras de óleo).** ANEEL/CELG/UFG/FUNAPE, 2006/2008.
- [57] **Metodologia para avaliação do estado de isolamento de transformadores de instrumentos do sistema CHESF.** ANEEL/CHESF/LACTEC, 2002/2004.
- [58] **Nova abordagem para a determinação da expectativa de vida útil de transformadores.** ANEEL/CEMIG, 2004/2005.
- [59] **Sensor Óptico para Detecção Específica de Gases Dissolvidos em Óleo de Transformador.** ANEEL/CHESF/UFPE, 2002/20004.
- [60] **Adaptação de sensor de medição da concentração de gases dissolvidos em óleo de transformadores para a monitoração on-line de múltiplos transformadores - Fase II: Avaliação no Campo.** ANEEL/CELESC/FEESC/UFSC, 2003/2005.
- [61] **Sistema inteligente de manutenção preditiva de transformadores de Potência.** ANEEL/CELPE/UFPE, 2006/2008.
- [62] **Desenvolvimento de Sensor Infravermelho para detecção on-line de gases dissolvidos em óleo isolante de transformadores.** ANEEL/ENERSUL/IPTEC, 2006/2008.
- [63] **Desenvolvimento e validação de técnica para dosagem de furfuraldeído em óleo mineral isolante.** ANEEL/Manaus energia/LACTEC. 2003/2005.
- [64] **Estudo para determinação de pontos de amostragem de papéis isolantes e avaliação de correlações entre derivados de furanos para manutenção preditiva de transformadores de potência do sistema de subtransmissão da Eletropaulo.** ANEEL/ELTROP PAULO 2004/2006.
- [65] **Nova abordagem para a determinação da expectativa de vida útil de transformadores.** ANEEL/CEMIG 2004/2006.
- [66] **Desenvolvimento de metodologia e procedimentos para determinação do grau de contaminação por água relacionada à perda de confiabilidade**

**e servicibilidade de transformadores em operação. ANEEL/LIGHT/QUANTUM. 2004/2006.**

**[67] Desenvolvimento de uma sonda óptica para monitoramento em tempo real das características físico-químicas de óleo isolante de transformadores. ANEEL /FURNAS/ FAPEPE. 2006-2008.**

**[68] Metodologia para determinação do carregamento admissível de transformadores de distribuição baseado no modelo térmico e no envelhecimento do papel isolante. ANEEL/CEMIG/UFMG, 2005/2006.**

**[69] Desenvolvimento de Materiais para Utilização em Sistemas de Preservação de Transformadores para Avaliação de sua Performance Quanto as Características de Impermeabilidade. ANEEL/LIGHT/ B&M. 2003/2005.**

**[70] Óleos ecológicos para transformadores de distribuição. ANEEL/COPEL/ LACTEC. 2005/2008.**

**[71] Utilização de óleo vegetais em Transformadores elétricos. ANEEL/CEPISA. 2005/2008.**

**[72] Teste de aplicabilidade de óleos ecológicos para transformadores. ANEEL/ COELCE/UFC/PADETC. 2007/2009.**

**[73] Desenvolvimento de óleos ecológicos para transformadores, ANEEL/COELCE/ UFC/ PADETEC/ ASTEF. 2004/2006.**

**[74] Avaliação da compatibilidade entre materiais internos do transformador com óleo vegetal isolante (OVI). ANEEL/COPEL/LACTEC. 2006/2009.**

**[75] Estudo e avaliação de desempenho de fluidos isolantes ecológicos para repotencialização de transformadores de AT. ANEEL/ AES-SUL/CGTI/Quantun. 2007-2009.**

**[76] Desenvolvimento de tecnologia para substituição de óleo isolante mineral por óleo isolante vegetal em transformadores de potência usados. ANEEL/COELBA/SIEMENS 2008/2010.**

**[77] WEN, T. L.; The mechanism of interaction between several kinds of acrylonitrile-butadiene rubber and transformer oil. Master's thesis, 2013.**

- [78] KHALAF, A. I., YEHIA, A. A.; ISMAIL, M. N., et al; **High performance oil resistant rubber**, Polymer materials, v. 2, p. 88-93, 2012.
- [79] Data Sheet do fabricante, KUNHO. 2013.
- [80] Data Sheet do fabricante, Cabot. 2012.
- [81] Data Sheet do fabricante, Petrobrás. 2013.
- [82] Data Sheet do fabricante, Cargil. 2013.
- [83] ASTM D 3182. **Standard practice for rubber: materials, equipamento, and procedures for mixing standard compounds and preparing standard vulcanized sheets**. West Conshohocken: ASTM, 2007.
- [84] ASTM D 2240. **Standard test methods for rubber property: durometer hardness**. West Conshohocken: ASTM, 2005.
- [85] ASTM D 2084. **Standard test methods for rubber property: vulcanization using oscillating cure meter**. West Conshohocken: ASTM, 2007.
- [86] [http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S010414282006000400009&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S010414282006000400009&script=sci_arttext)
- [87] ASTM D 412. **Standard methods for vulcanized rubber and thermoplastic rubbers and thermoplastics elastomers: tension**. West Conshohocken: ASTM, 2006.
- [88] ASTM E113. **Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry**: Easton, 1991.
- [89] ASTM E1640. **Standard Test Method for Assignment of the glass transition temperature by dynamic mechanical analysis**. Easton, 1991.
- [90] ABNT NBR 14248 - **Produtos de Petróleo - Determinação do Número de Acidez e de Basicidade: Método do Indicador**. ABNT, 2004.
- [91] ABNT NBR 14483 - **Produtos de Petróleo – Determinação da cor: Método do colorímetro**. ABNT, 2005.
- [92] ABNT NBR 7148 - **Determinação da massa específica, densidade relativa e °API - Método do densímetro**. Produtos de Petróleo – Determinação da cor: Método do densímetro. ABNT, 2001.
- [93] ABNT NBR 12133 - **Líquidos isolantes elétricos - Determinação de fator de perdas dielétricas e da permissividade relativa (constante dielétrica)**. ABNT, 1991.

[94] ABNT NBR 10441 - **Produtos de Petróleo** - Líquidos Transparentes e Opacos - Determinação da Viscosidade Cinemática e Cálculo da Viscosidade Dinâmica, 2007.

[95] ABNT NBR 6234 - **Método de Ensaio para a Determinação de tensão Interfacial Óleo-Água**, 1965.